

28.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日
Date of Application:

REC'D 23 DEC 2004

WIPO

PCT

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 4 8 6 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 4 8 6 1]

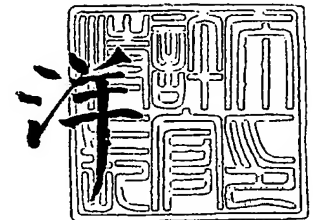
出 願 人 高 砂 香 料 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 1 2 5 0 :

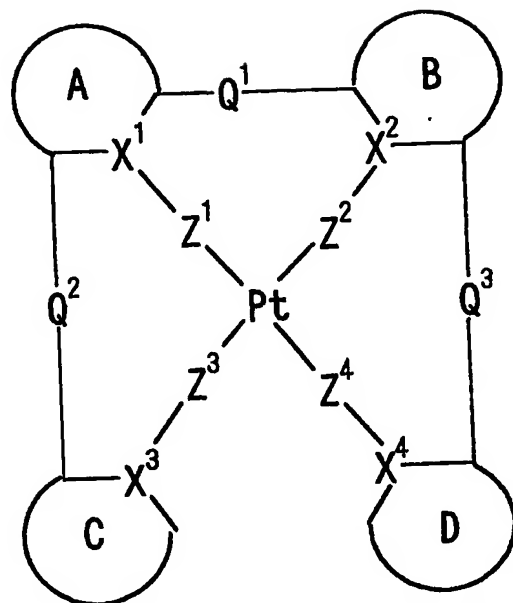
【書類名】 特許願
【整理番号】 PA626879
【提出日】 平成15年11月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号高砂香料工業株式会社
 総合研究所内
 【氏名】 伊藤 央徳
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号高砂香料工業株式会社
 総合研究所内
 【氏名】 中山 裕治
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号高砂香料工業株式会社
 総合研究所内
 【氏名】 岩田 武史
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号高砂香料工業株式会社
 総合研究所内
 【氏名】 松嶋 義正
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号高砂香料工業株式会社
 総合研究所内
 【氏名】 堀 容嗣
【特許出願人】
 【識別番号】 000169466
 【氏名又は名称】 高砂香料工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100102668
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐伯 憲生
 【電話番号】 03-5205-2521
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 039251
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0110992

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (1)

【化1】



(1)

(式中、環A、環B、環C及び環Dは、この中の何れか2つの環が置換基を有していてもよい含窒素複素環を示し、残りの2つの環は置換基を有していてもよいアリール環又はヘテロアリール環を示し、環Aと環B、環Aと環C又は／及び環Bと環Dとで縮合環を形成していてもよく、また、それぞれの環と後述する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 又は R^5 とで縮合環を形成していてもよい。 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、この中の何れか2つが白金原子に配位結合する窒素原子を示し、残りの2つは炭素原子又は窒素原子を示す。 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 はそれぞれ独立して、二価の原子(団)又は結合手を示すが、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 が同時に結合手を表すことはない。 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 は、何れか2つが配位結合手を示し、残りの2つは共有結合手、酸素原子又は硫黄原子を示す。)

で表される白金錯体。

【請求項 2】

【請求項2】
一般式(1)において、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 で示される二価の原子(団)が、 $-(CR^1 R^2)_{n1}-$ 、 $-(O)_{n2}C(=O)(O)_{n3}-$ 、酸素原子、硫黄原子、 $-NR^3-$ 、 BR^{3a} 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O(SO_2)O-$ 、 $-Si(R^4 R^5)-$ 、 $-OSi(R^4 R^5)O-$ 又は $-C(=CR^a R^b)-$ (但し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示す。 $n1$ は1~3の整数を示し、 $n2$ 及び $n3$ は、それぞれ独立して、0又は1の整数を示す。 R^3 は水素原子、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示し、 R^{3a} はアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はシアノ基を示す。また、 R^1 と R^2 、 R^4 と R^5 、 R^a と R^b とが互いに結合して各々が置換している原子と共に、環内にヘテロ原子を含んでもよい環を形成していてもよい。)である、請求項1に記載の白金錯体。

【請求項 3】

【請求項3】
一般式(1)で表される化合物の環A、環B、環C及び環Dの中の何れか2つの環が、置換基を有していてもよい5員環又は6員環の含窒素複素環であり、該環に5又は6員環の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が1又は2個縮合して縮合環を形成していてもよい含窒素複素環である、請求項1又は2に記載の白金錯体。

【請求項 4】

一般式 (1) で表される化合物の環 A、環 B、環 C 及び環 D の中の何れか 2 つの環が、それぞれ置換基を有していてもよい、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環、ピロール環、ジアゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ベンゾピリジン環、ベンゾジアジン環、及びベンゾピロール環からなる群より選ばれる、置換基を有していてもよい含窒素複素環である、請求項 1～3 の何れかに記載の白金錯体。

【請求項 5】

一般式 (1) で表される化合物の環 A、環 B、環 C 及び環 D の中の何れか 2 つの環が置換基を有していてもよい含窒素複素環であり、残りの 2 つの環が置換基を有していてもよい 6 員環の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環、或いは 5 員環の芳香族複素環であって、該環に 5 又は 6 員環の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が 1 又は 2 個縮合して縮合環を形成していてもよいアリール環又はヘテロアリール環である、請求項 1～4 の何れかに記載の白金錯体。

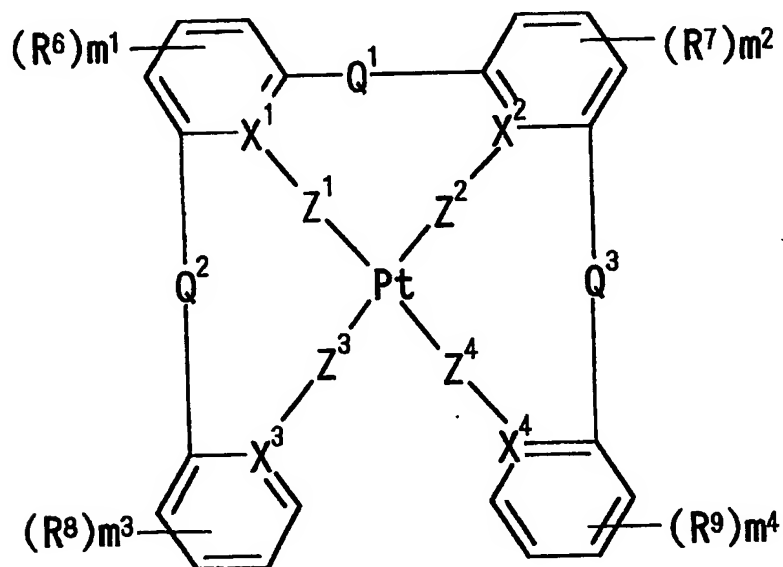
【請求項 6】

一般式 (1) で表される化合物の環 A、環 B、環 C 及び環 D の中の何れか 2 つの環が置換基を有していてもよい含窒素複素環であり、残りの 2 つの環がそれぞれ置換基を有していてもよい、ベンゼン環、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環、ピロール環、ジアゾール環、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環及びチアゾール環からなる群より選ばれる、置換基を有していてもよいアリール環又はヘテロアリール環、又はこれらの環に 5 又は 6 員環の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が 1 又は 2 個縮合して形成された縮合環である、請求項 1～5 の何れかに記載の白金錯体。

【請求項 7】

下記一般式 (2)

【化 2】



(2)

(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアラルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アラルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロア

リールチオ基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、アルカンスルフィニル基、アレーンスルフィニル基、ウレイド基、置換リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基、トリアルキルシリル基又はトリアリールシリル基を示し、 R^6 と R^7 、 R^6 と R^8 、又は \diagup 及び R^7 と R^9 とで縮合環を形成していてもよい。 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 はそれぞれ R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 の数を示し、それぞれ独立して 0～3 の整数を示す。また、 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 が 2 以上の整数の場合は、複数の R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は互いに異なってもよく、更には、 R^6 基同士、 R^7 基同士、 R^8 基同士、 R^9 基同士が一緒になって縮合環構造を形成していてもよい。 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 は、それぞれ独立して、 $-(CR^1R^2)_{n1}-$ 、 $-O(CR^1R^2)_{n1}O-$ 、 $-(O)_{n2}C(=O)(O)_{n3}-$ 、酸素原子、硫黄原子、 $-NR^3-$ 、 BR^{3a} 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O(SO_2)O-$ 、 $-Si(R^4R^5)-$ 、 $-OSi(R^4R^5)O-$ 、 $-C(=CR^aR^b)-$ 、又は結合手を示すが、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 が同時に結合手を示すことは無い。該 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 における R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示す。 $n1$ は 1～3 の整数を示し、 $n2$ 及び $n3$ は、それぞれ独立して、0 又は 1 の整数を示す。 R^3 は水素原子、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示し、 R^{3a} はアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はシアノ基を示す。また、 R^1 と R^2 、 R^4 と R^5 、 R^a と R^b とが互いに結合して各々が置換している原子と共に、環内にヘテロ原子を含んでいてもよい環を形成していてもよい。 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、この中の何れか 2 つが白金原子に配位結合する窒素原子を示し、残りの 2 つは炭素原子又は窒素原子を示し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 は、何れか 2 つが配位結合手を示し、残りの 2 つは共有結合手、酸素原子又は硫黄原子を示す。) で表される請求項 1 に記載の白金錯体。

【請求項 8】

一対の電極間に発光層若しくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層が、前記の一般式 (1) 又は一般式 (2) で表される白金錯体を少なくとも一種含有する層であることを特徴とする発光素子。

【請求項 9】

発光素子が有機電界発光素子である請求項 8 に記載の発光素子。

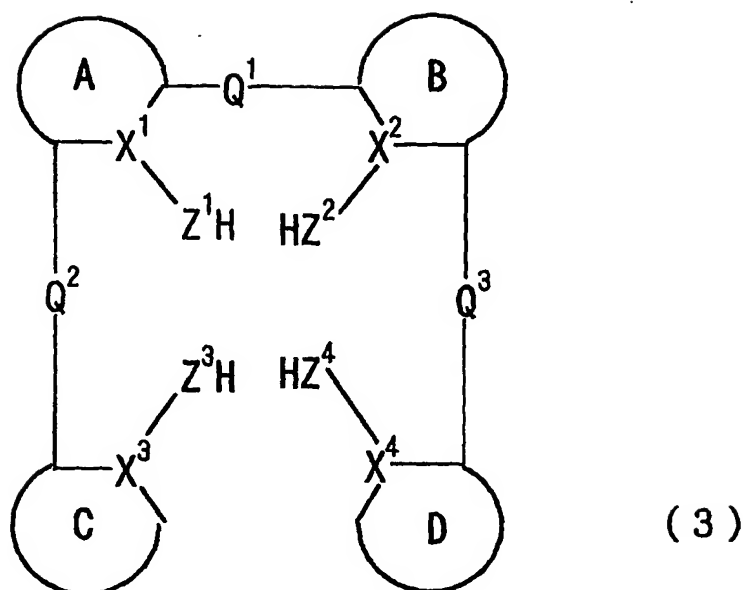
【請求項 10】

少なくとも一層に含有される白金錯体が、有機電界発光素子の発光層におけるドーピング材料として作用し得るものである請求項 8 又は 9 に記載の発光素子。

【請求項 11】

下記一般式 (3)

【化3】



(式中、環A、環B、環C及び環Dは、この中の何れか2つの環が置換基を有していてもよい含窒素複素環を示し、残りの2つの環は置換基を有していてもよいアリール環又はヘテロアリール環を示し、環Aと環B、環Aと環C又は／及び環Bと環Dとで縮合環を形成していてもよく、また、それぞれの環と後述する Q^1 、 Q^2 及び Q^3 とで縮合環を形成していてもよい(ただし、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 が酸素原子及び硫黄原子の場合を除く)。) X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 はこの中の何れか2つが白金原子に配位結合する窒素原子を示し、残りの2つは炭素原子又は窒素原子を示す。 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 はそれぞれ独立して、二価の原子(団)又は結合手を示すが、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 が同時に結合手を示すことはない。 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 が配位結合可能な窒素原子の場合、それらに結合する Z^1H 、 Z^2H 、 Z^3H 及び Z^4H は存在せず、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 が炭素原子の場合、それらに結合する Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 は共有結合手、酸素原子又は硫黄原子を示し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 が共有結合可能な窒素原子の場合、それらに結合する Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 は共有結合手を示す。)で表される化合物。

【請求項12】

一般式(3)において、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 で示される二価の原子(団)が、それぞれ独立して、 $-(CR^1R^2)_{n1}-$ 、 $-O(CR^1R^2)_{n1}O-$ 、 $-(O)_{n2}C(=O)(O)_{n3}-$ 、酸素原子、硫黄原子、 $-NR^3-$ 、 BR^{3a} 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O(SO_2)O-$ 、 $-Si(R^4R^5)-$ 、 $-OSi(R^4R^5)O-$ 又は $-C(=CR^aR^b)-$ (但し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示す。 $n1$ は1~3の整数を示し、 $n2$ 及び $n3$ は、それぞれ独立して、0又は1の整数を示す。 R^3 は水素原子、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示し、 R^{3a} はアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はシアノ基を示す。また、 R^1 と R^2 、 R^4 と R^5 、 R^a と R^b とが互いに結合して各々が置換している原子と共に、環内にヘテロ原子を含んでいてもよい環を形成していてもよい。)である、請求項11に記載の化合物。

【請求項13】

一般式(3)で表される化合物の環A、環B、環C及び環Dの中の何れか2つの環が、置換基を有していてもよい5員環又は6員環の含窒素複素環であり、該環に5又は6員環の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が1又は2個縮合して縮合環を形成していてもよい含窒素複素環である、請求項11又は12に記載の化合物。

【請求項 14】

一般式(3)で表される化合物の環A、環B、環C及び環Dの中の何れか2つの環が、それぞれ置換基を有していてもよい、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環、ピロール環、ジアゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ベンゾピリジン環、ベンゾジアジン環、及びベンゾピロール環からなる群より選ばれる、置換基を有していてもよい含窒素複素環である、請求項11～13の何れかに記載の化合物。

【請求項 15】

一般式(3)で表される化合物の環A、環B、環C及び環Dの中の何れか2つの環が置換基を有していてもよい含窒素複素環であり、残りの2つの環が置換基を有していてもよい6員環の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環、或いは5員環の芳香族複素環であって、該環に5又は6員環の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が1又は2個縮合して縮合環を形成していてもよいアリール環又はヘテロアリール環である、請求項11～14の何れかに記載の化合物。

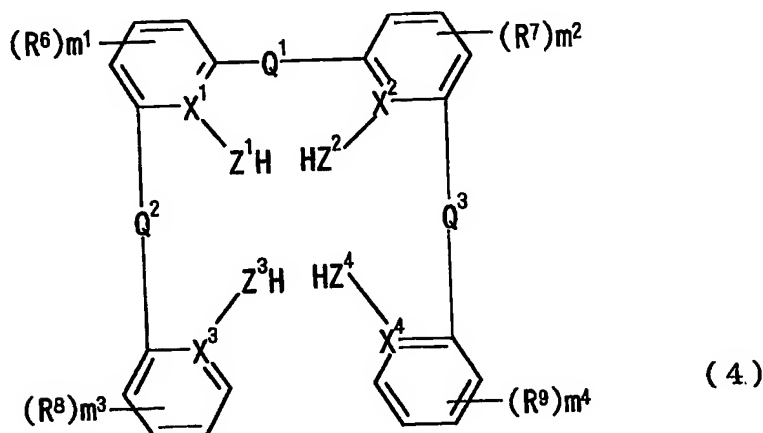
【請求項 16】

一般式(3)で表される化合物の環A、環B、環C及び環Dの中の何れか2つの環が置換基を有していてもよい含窒素複素環であり、残りの2つの環がそれぞれ置換基を有していてもよい、ベンゼン環、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環、ピロール環、ジアゾール環、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環及びチアゾール環からなる群より選ばれる、置換基を有していてもよいアリール環又はヘテロアリール環、又はこれらの環に5又は6員環の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が1又は2個縮合して形成された縮合環である、請求項11～15の何れかに記載の化合物。

【請求項 17】

下記一般式(4)

【化 4】



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアラルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アラルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、アルカンスルフィニル基、アレーンスルフィニル基、ウレイド基、置換リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基、トリアルキルシリル基又はトリアリールシ

リル基を示し、 R^6 と R^7 、 R^6 と R^8 、又は/及び R^7 と R^9 とで縮合環を形成していてもよい。 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 はそれぞれ R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 の数を示し、それぞれ独立して0～3の整数を示す。また、 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 が2以上の整数の場合は、複数の R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は互いに異なっているとしてもよく、更には、 R^6 基同士、 R^7 基同士、 R^8 基同士、 R^9 基同士が一緒になって縮合環構造を形成していてもよい。 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 は、それぞれ独立して、 $-(CR^1R^2)_{n1}-$ 、 $-O(CR^1R^2)_{n1}O-$ 、 $-(O)_{n2}C(=O)(O)_{n3}-$ 、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^1R^2)_{n1}O-$ 、 $-BR^3a$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O(SO_2)O-$ 、 $-Si(R^4R^5)-$ 、 $-OSi(R^4R^5)O-$ 、 $-C(=CR^aR^b)-$ 、又は結合手を示すが、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 が同時に結合手を示すことは無い。該 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 における R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示す。 $n1$ は1～3の整数を示し、 $n2$ 及び $n3$ は、それぞれ独立して、0又は1の整数を示す。 R^3 は水素原子、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示し、 R^3a はアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はシアノ基を示す。また、 R^1 と R^2 、 R^4 と R^5 、 R^a と R^b とが互いに結合して各々が置換している原子と共に、環内にヘテロ原子を含んでいてもよい環を形成していてもよい。 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、この中の何れか2つが白金原子に配位結合する窒素原子を示し、残りの2つは炭素原子又は窒素原子を示し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 は、何れか2つが配位結合手を示し、残りの2つは共有結合手、酸素原子又は硫黄原子を示す。 H は水素原子を示す。

)
 で表される請求項10に記載の化合物。

【書類名】明細書

【発明の名称】白金錯体及び発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光できる発光素子用材料として有用な白金錯体に関する。本発明の白金錯体は、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア等の分野に好適に使用できる新規発光材料として有用である。

【背景技術】

【0002】

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光素子（以下、「有機EL素子」と略す。）は、低電圧で高輝度の発光を得ることが出来る為、有望な次世代の表示素子として注目を集めている。

有機EL素子は、従来用いられてきた液晶に比べて応答速度が速く、かつ自発光であることから、従来の液晶のようにバックライトを必要とせず、極めて薄型のフラットパネルディスプレイを形成することが可能である。このような有機EL素子は、電界発光現象を利用した発光デバイスであり、原理的にはLEDと同じであるが、発光材料として有機化合物を使用している点が特徴である。

このような有機化合物を発光材料として用いた有機EL素子の例として、蒸着法による多層薄膜を利用した有機EL素子が報告されている。この文献に記載された発光素子は、トリス（8-ヒドロキシキノリナト-O, N）アルミニウム（Alq₃）を電子輸送材料として用い、正孔輸送材料（例えば芳香族アミン化合物など）と積層させることにより、従来の単層型素子に比べて発光特性を大幅に向上させている。

そして、このような有機EL素子を、近年、マルチカラーディスプレイへと適用する動きが盛んに検討されているが、高機能なマルチカラーディスプレイを開発する為には、光の三原色である赤色、緑色及び青色のそれぞれ各色の発光素子特性及びその効率を向上させる必要がある。

【0003】

発光素子特性向上の手段として、有機EL素子の発光層に燐光発光材料を利用することも提案されている。燐光発光は、一重項励起状態から項間交差と呼ばれる無放射遷移によって生じる三重項励起状態からの発光現象であり、一重項励起状態からの発光現象である蛍光発光に比べ高い量子効率を示すことが知られている。このような性質を示す有機化合物を発光材料として用いることで、高い発光効率が達成できるものと期待される。

このような燐光発光物質を用いた有機EL素子としては、現在までにイリジウムを中心金属とした様々な錯体を用いる素子が開発されているが、近年は白金を中心金属にした錯体の開発も進んでいる。その中で、赤色燐光発光材料を用いた有機EL素子としては、白金錯体である（2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィナト-N, N, N, N）白金（II）（Pt（OEP））を発光層に用いた素子が報告されている（特許文献1）。

しかしながら、この白金錯体は色純度の高い赤色燐光発光物質であるもののその外部量子効率は4%程度であり、更なる発光効率の向上が求められている。また、アリアルピリジン骨格を有する化合物を配位子とし、白金を中心原子とするオルトメタル化白金錯体が燐光発光材料として有用であることが報告されており（特許文献2）、ピアリアル骨格化合物を配位子とする白金錯体も報告されている（特許文献3）。

【0004】

以上のように、次世代表示素子の実用化に向けて種々の検討が盛んに行われており、その中でも燐光発光材料を用いた有機EL素子は素子の特性向上といった観点から特に脚光を浴びている。しかしながらその研究はまだ緒に就いたばかりであり、素子の発光特性、発光効率、色純度及び構造の最適化など課題は数多い。これらの課題を解決するために、新規な燐光発光材料の開発、そして更に、その材料の効率的な供給法の開発が望まれている。

る。

【0005】

【特許文献1】USP 6, 303, 238号明細書

【特許文献2】特開2001-181617号公報

【特許文献3】特開2002-175884号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、発光特性、発光効率が良好な発光素子用材料として有用である新規な白金錯体を提供することを目的とする。また、本発明は、各種分野での利用可能な新規な発光材料を提供することを目的とする。

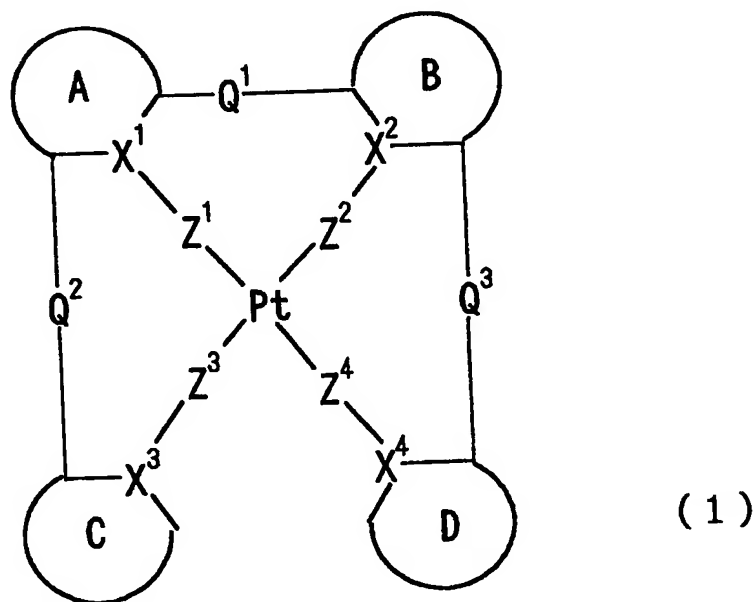
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、以下に示す特定構造の新規な白金錯体が優れた発光特性及び発光効率を有することを見出し、本発明を完成するに到った。

即ち、本発明は、下記一般式(1)

【化5】



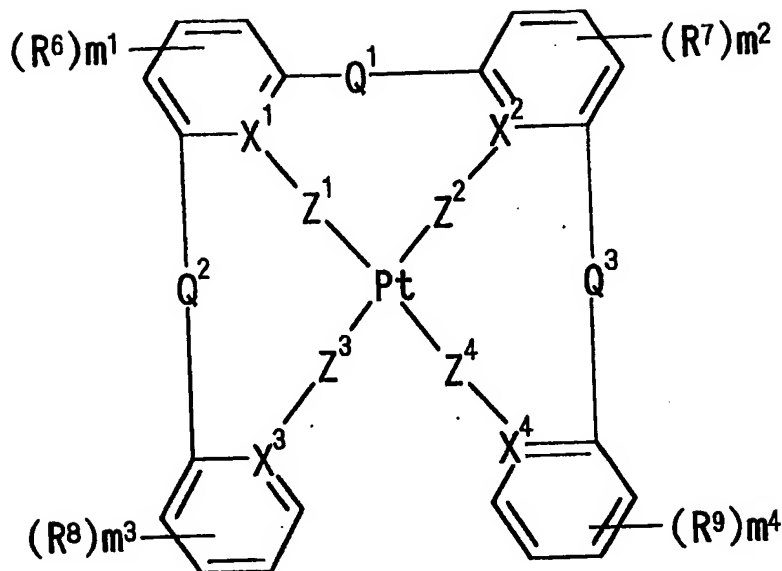
((式中、環A、環B、環C及び環Dは、この中の何れか2つの環が置換基を有していてもよい含窒素複素環を示し、残りの2つの環は置換基を有していてもよいアリール環又はヘテロアリール環を示し、環Aと環B、環Aと環C又は／及び環Bと環Dとで縮合環を形成していてもよく、また、それぞれの環と後述するR¹、R²、R³、R⁴又はR⁵とで縮合環を形成していてもよい。X¹、X²、X³及びX⁴は、この中の何れか2つが白金原子に配位結合する窒素原子を示し、残りの2つは炭素原子又は窒素原子を示す。Q¹、Q²及びQ³はそれぞれ独立して、二価の原子(団)又は結合手を示すが、Q¹、Q²及びQ³が同時に結合手を表すことはない。Z¹、Z²、Z³及びZ⁴は、何れか2つが配位結合手を示し、残りの2つは共有結合手、酸素原子又は硫黄原子を示す。)

で表される白金錯体に関する。

【0008】

また、本発明は、下記一般式(2)

【化6】



(2)

(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアラルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アリールオキシ基、アルケニルオキシ基、アラルキルオキシ基、アリアルールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルールオキシカルボニルアミノ基、アラルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリアルールチオ基、ヘテロアルキルチオ基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、アルカンスルフィニル基、アレーンスルフィニル基、ウレイド基、置換リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基、トリアルキルシリル基又はトリアリールシリル基を示し、 R^6 と R^7 、 R^6 と R^8 、又は R^7 と R^9 とで縮合環を形成していてもよい。 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 はそれぞれ R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 の数を示し、それぞれ独立して 0~3 の整数を示す。また、 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 が 2 以上の整数の場合、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は互いに異なってもよく、更には、 R^6 基同士、 R^7 基同士、 R^8 基同士、 R^9 基同士が一緒になって縮合環構造を形成していてもよい。 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 は、それぞれ独立して、 $-(CR^1R^2)_{n1}-$ 、 $-O(CR^1R^2)_{n1}O-$ 、 $-(O)_{n2}C(=O)(O)_{n3}-$ 、酸素原子、硫黄原子、 $-NR^3-$ 、 BR^3a 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O(SO_2)O-$ 、 $-Si(R^4R^5)-$ 、 $-OSi(R^4R^5)O-$ 、 $-C(=CR^aR^b)-$ 、又は結合手を示すが、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 が同時に結合手を示すことは無い。該 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示す。 $n1$ は 1~3 の整数を示し、 $n2$ 及び $n3$ は、それぞれ独立して、0 又は 1 の整数を示す。 R^3 は水素原子、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示し、 R^3a はアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はシアノ基を示す。また、 R^1 と R^2 、 R^4 と R^5 、 R^a と R^b とが互いに結合して各々が置換している原子と共に、環内にヘテロ原子を含んでいてもよい環を形成していてもよい。 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、この中の何れか 2 つが白金原子に配位結合する窒素原子を示し、残りの 2 つは炭素原子又は窒素原子を示し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 は、何れか 2 つが配位結合手

を示し、残りの2つは共有結合手、酸素原子又は硫黄原子を示す。)で表される上記白金錯体に関する。

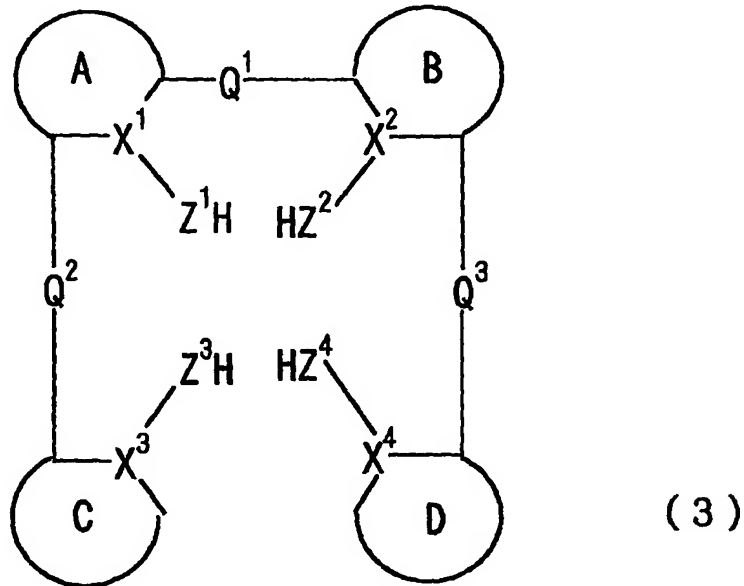
【0009】

更に、本発明は、一对の電極間に発光層若しくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層が、前記の一般式(1)又は一般式(2)で表される白金錯体を少なくとも一種含有する層であることを特徴とする発光素子に関する。

【0010】

更にまた、本発明は、下記一般式(3)

【化7】



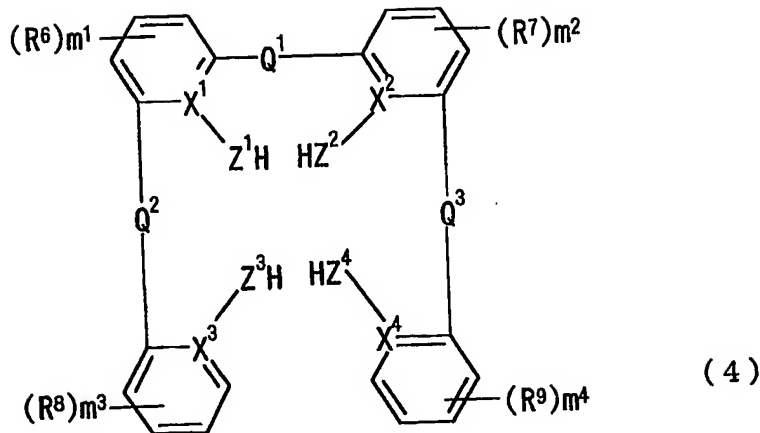
(式中、環A、環B、環C及び環Dは、この中の何れか2つの環が置換基を有していてもよい含窒素複素環を示し、残りの2つの環は置換基を有していてもよいアリール環又はヘテロアリール環を示し、環Aと環B、環Aと環C又は／及び環Bと環Dとで縮合環を形成していてもよく、また、それぞれの環と後述する Q^1 、 Q^2 及び Q^3 とで縮合環を形成していてもよい(ただし、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 が酸素原子及び硫黄原子の場合を除く)。X¹、X²、X³及びX⁴はこの中の何れか2つが白金原子に配位結合する窒素原子を示し、残りの2つは炭素原子又は窒素原子を示す。 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 はそれぞれ独立して、二価の原子(団)又は結合手を示すが、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 が同時に結合手を示すことはない。X¹、X²、X³及びX⁴が配位結合可能な窒素原子の場合、それらに結合するZ¹H、Z²H、Z³H及びZ⁴Hは存在せず、X¹、X²、X³及びX⁴が炭素原子の場合、それらに結合するZ¹、Z²、Z³及びZ⁴は共有結合手、酸素原子又は硫黄原子を示し、X¹、X²、X³及びX⁴が共有結合可能な窒素原子の場合、それらに結合するZ¹、Z²、Z³及びZ⁴は共有結合手を示す。)

で表される化合物に関する。

【0011】

また、本発明は、下記一般式(4)

【化 8】



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアラルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アラルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、アルカンスルフィニル基、アレーンスルフィニル基、ウレイド基、置換リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基、トリアルキルシリル基又はトリアリールシリル基を示し、 R^6 と R^7 、 R^6 と R^8 、又は R^6 及び R^7 と R^8 とで縮合環を形成している場合、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 の数を示し、 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 はそれぞれ R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 の数を示し、それぞれ独立して 0～3 の整数を示す。また、 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 が 2 以上の整数の場合は、複数の R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は互いに異なっている場合、更には、 R^6 基同士、 R^7 基同士、 R^8 基同士、 R^9 基同士が一緒になって縮合環構造を形成している場合、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 は、それぞれ独立して、 $-(CR^1R^2)_{n1}-$ 、 $-O(CR^1R^2)_{n1}O-$ 、 $-(O)_{n2}C(=O)(O)_{n3}-$ 、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^3)_{n1}O-$ 、 $-O(SO_2)O-$ 、 $-Si(R^4R^5)O-$ 、 $-OSi(R^4R^5)O-$ 、 $-C(=CR^aR^b)-$ 、又は結合手を示すが、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 が同時に結合手を示すことは無い。該 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示す。 $n1$ は 1～3 の整数を示し、 $n2$ 及び $n3$ は、それぞれ独立して、0 又は 1 の整数を示す。 R^3 は水素原子、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示し、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はシアノ基を示す。また、 R^1 と R^2 、 R^4 と R^5 、 R^a と R^b とが互いに結合して各々が置換している原子と共に、環内にヘテロ原子を含んでもよい環を形成している場合、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、この中の何れか 2 つが白金原子に配位結合する窒素原子を示し、残りの 2 つは炭素原子又は窒素原子を示し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 は、何れか 2 つが配位結合手を示し、残りの 2 つは共有結合手、酸素原子又は硫黄原子を示す。H は水素原子を示す。

で表される上記化合物に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の白金錯体は発光材料として有用であり、特に有機EL用材料として高発光特性、高発光効率、高耐久性を有するEL素子を作製できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の白金錯体について詳細に説明する。

本発明の一般式(1)で表される白金錯体は、環A、環B、環C及び環Dからなる4座配位子を有する白金錯体化合物である。

本発明の一般式(1)で表される白金錯体において、環A、環B、環C、環Dにおける置換基を有していてもよい含窒素複素環としては、少なくとも1個の窒素原子を異種原子として有する複素環であり、更に1個～3個の例えば窒素原子、酸素原子又は硫黄原子からなる異種原子を含有していてもよい5～8員、好ましくは5又は6員の単環式、多環式又は縮合環式の複素環が挙げられる。当該含窒素複素環の窒素原子は白金原子に配位することができるものである。多環式基や縮合環式基を形成する他の環としては前記した複素環式基や炭素環式基などが挙げられる。

好ましい当該含窒素複素環としては、例えば、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環、ピロール環、ジアゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ベンゾピリジン環、ベンゾジアジン環、ベンゾピロール環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、キナゾリン環、ナフチリジン環、シンノリン環、ピラゾール環、2H-ピロール環などが挙げられる。

一般式(1)で表される白金錯体の環A、環B、環C、環Dにおける含窒素複素環上の1個以上の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基としては、発光特性に悪影響を与えない基であれば特に制限はないが、好ましくは後述する一般式(2)で表される白金錯体における R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 で説明される基を挙げることができる。

【0014】

本発明の一般式(1)で表される白金錯体において、環A、環B、環C、環Dが置換基を有していてもよいアリール環又はヘテロアリール環である場合の当該アリール環としては、炭素数6～40、好ましくは炭素数6～30、更に好ましくは6～20の単環式、多環式又は縮合環式の炭素環式基が挙げられる。また、当該ヘテロアリール環としては、1個～3個の例えば窒素原子、酸素原子又は硫黄原子からなる異種原子を含有する、5～8員、好ましくは5又は6員の単環式、多環式又は縮合環式の複素環式基が挙げられる。当該複素環式基の多環式や縮合環式を形成する他の環としては前記した複素環式基や前記した炭素環式基などが挙げられる。

好ましいアリール環又はヘテロアリール環としては、例えば、ベンゼン環、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環、ピロール環、ジアゾール環、フラン環、チオフェン環、ナフタレン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、ピラゾール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環などが挙げられる。

一般式(1)で表される白金錯体の環A、環B、環C、環Dにおけるアリール環又はヘテロアリール環上の1個以上の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基としては、発光特性に悪影響を与えない基であれば特に制限はないが、好ましくは後述する一般式(2)で表される白金錯体における R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 で説明される基を挙げることができる。

【0015】

続いて、一般式(1)において、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 で示される二価の原子(団)について説明する。

本発明において Q^1 、 Q^2 、 Q^3 で示される二価の原子(団)は、4個の環基をつなぐスペーサーとして存在し、その具体例としては、例えば、 $-(CR^1R^2)_n-$ 、 $-O$

$(\text{CR}^1 \text{R}^2)_{n_1} \text{O}-$ 、 $-(\text{O})_{n_2} \text{C}(=\text{O})(\text{O})_{n_3}-$ 、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NR}^3-$ 、 BR^{3a} 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}(\text{SO}_2)-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^4 \text{R}^5)-$ 、 $-\text{OSi}(\text{R}^4 \text{R}^5)\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{CR}^a \text{R}^b)-$ 等が挙げられる。

$(\text{CR}^1 \text{R}^2)_{n_1}$ 及び $-\text{O}(\text{CR}^1 \text{R}^2)\text{O}-$ における R^1 及び R^2 としては、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アラルキル基又はアリール基が挙げられ、 NR^3 における R^3 としては、水素原子、アルキル基、アラルキル基又はアリール基が挙げられ、 BR^{3a} における R^{3a} としては、アルキル基、アラルキル基及びアリール基が挙げられ、 $\text{SiR}^4 \text{R}^5$ 及び $-\text{O}(\text{SiR}^4 \text{R}^5)\text{O}-$ における R^4 及び R^5 としては、それぞれ独立して、アルキル基、アラルキル基又はアリール基が挙げられ、 $-\text{C}(=\text{CR}^a \text{R}^b)-$ における R^a 及び R^b としては、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はシアノ基が挙げられ、これら R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{3a} 、 R^4 、 R^5 、 R^a 及び R^b で示されるアルキル基、アラルキル基及びアリール基の具体例等は、後述する一般式(2)で表される白金錯体におけるアルキル基、アラルキル基及びアリール基の場合と全く同様である。

また、 R^1 と R^2 、 R^4 と R^5 、 R^a と R^b とが互いに結合して各々が置換している原子と共に形成される環としては、ヘテロ原子を含んでもよい5又は6員環が挙げられる。具体的な環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、ジオキソラン環、ジオキサン環、フラン環、ピラン環、チオフェン環、ベンゼン環、テトラヒドロシロール環及びシロール環等が挙げられる。また、これらの環は同一原子からの二価基のスピロ環、異なる原子からの二価基の飽和環、芳香族環等も含むものである。

なお、上記一般式(3)における環A、環B、環C、環D、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 の定義及び具体例等は上記一般式(1)におけるそれらと全く同じである。

【0016】

本発明の白金錯体の好ましい形態としては、例えば、上記一般式(2)で表される白金錯体が挙げられる。

一般式(2)において、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 で示されるアルキル基としては、例えば、炭素数1~30、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基が挙げられ、具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

ハロゲン化アルキル基としては、前記したアルキル基の1個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子によりハロゲン置換された基が挙げられ、具体的には、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等のパーフルオロアルキル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、前記したアルキル基の1個以上の水素原子が前記した炭素環式アリール基(当該アリール基は、前記したアルキル基、後述するアルコキシル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。)で置換された基が挙げられる。好ましいアラルキル基としては、置換基を有していてもよい、炭素数7~30、好ましくは7~20、より好ましくは7~15のアリール化アルキル基が挙げられ、具体例としては、例えば、ベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、1-フェネチル基などが挙げられる。

アルケニル基としては、炭素数2~30、好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~10の直鎖状又は分枝状のアルキル基に1個以上の二重結合を有するものが挙げられ、具体例としては、例えば、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる。

アルキニル基としては、炭素数2~30、好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~10の直鎖状又は分枝状のアルキル基に1個以上の三重結合を有するものが挙げられる。

げられ、具体例としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基等が挙げられる。

【0017】

アリール基としては、炭素数6~30、好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~12のアリール基が挙げられ、具体例としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。当該アリール基は、前記したアルキル基、後述するアルコキシ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

モノ又はジアルキルアミノ基としては、前記したようなアルキル基により、1個又は2個の水素原子が置換されたアミノ基が挙げられ、具体例としては、例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが挙げられる。

モノ又はジアラルキルアミノ基としては、前記したようなアラルキル基により、1個又は2個の水素原子が置換されたアミノ基が挙げられ、具体例としては、例えば、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、1-フェニルエチルアミノ基などが挙げられる。

モノ又はジアリールアミノ基としては、前記したようなアリール基により、1個又は2個の水素原子が置換されたアミノ基が挙げられ、具体例としては、例えば、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、前記したようなアルキル基に酸素原子が結合した基が挙げられ、具体例としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基などが挙げられる。

アルケニルオキシ基としては、前記したようなアルケニル基に酸素原子が結合した基が挙げられ、具体例としては、例えば、ビニルオキシ基、アリルオキシ基などが挙げられる。

アラルキルオキシ基としては、前記したようなアラルキル基に酸素原子が結合した基が挙げられ、具体例としては、例えば、ベンジルオキシ基、1-フェネチルオキシ基などが挙げられる。

アリールオキシ基としては、前記したようなアリール基に酸素原子が結合した基が挙げられ、具体例としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基などが挙げられる。

ヘテロアリールオキシ基としては、前記したようなヘテロアリール基に酸素原子が結合した基が挙げられ、具体例としては、例えば、2-ピリジルオキシ基、2-ピラジルオキシ基、2-ピリミジルオキシ基、2-キノリルオキシ基などが挙げられる。

【0018】

アシル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等のカルボン酸由来の炭素数1~18のアシル基が挙げられ、具体例としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ピバロイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ラウロイル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、アクリロイル基等が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数2~19のアルコキシカルボニル基が挙げられ、具体例としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、2-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、ベンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、ラウリルオキシカルボニル基、ステアリルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アリールオキシカルボニル基としては、例えば炭素数7~20のアリールオキシカルボニル基が挙げられ、具体例としては、例えば、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、カルボン酸由来の例えば炭素数2~18のアシルオキシ基が

挙げられ、具体例としては、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、アクリロイルオキシ基等が挙げられる。

アシルアミノ基としては、アミノ基の1個の水素原子が前記したようなアシル基で置換されたアミノ基が挙げられ、具体例としては、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ペンタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。

アルコキシカルボニルアミノ基としては、アミノ基の1個の水素原子が前記したアルコキシカルボニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、具体例としては、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、*n*-プロポキシカルボニルアミノ基、*n*-ブトキシカルボニルアミノ基、*tert*-ブトキシカルボニルアミノ基、ベンチルオキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

アリールオキシカルボニルアミノ基としては、アミノ基の1個の水素原子が前記したアリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、具体例としては、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。

アラルキルオキシカルボニルアミノ基としては、アミノ基の1個の水素原子が前記したアラルキルオキシカルボニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、具体例としては、例えば、ベンジルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【0019】

スルホニルアミノ基としては、無置換のスルホニルアミノ基又はアミノ基の1個の水素原子が前記したアルキル基、アリール基又はアラルキル基などが結合したスルホニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、具体例としては、例えば、メタンスルホニルアミノ基、*p*-トルエンスルホニルアミノ基などが挙げられる。

スルファモイル基としては、無置換のスルファモイル基又は窒素原子上の少なくとも1つの水素原子が前記したアルキル基、アリール基又はアラルキル基などで置換されたモノ又はジ置換スルファモイル基が挙げられ、具体例としては、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる。

カルバモイル基としては、無置換のカルバモイル基又は窒素原子上の少なくとも1つの水素原子が前記したようなアルキル基、アリール基又はアラルキル基などで置換されたモノ又はジ置換カルバモイル基が挙げられ、例えば、カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。

アルキルチオ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1～6のアルキルチオ基が挙げられ、具体例としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、2-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、2-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ベンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基等が挙げられる。

アラルキルチオ基としては、前記したようなアラルキル基に硫黄原子が結合した基が挙げられ、具体例としては、例えば、ベンジルチオ基、1-フェネチルチオ基などが挙げられる。

アリールチオ基としては、前記したようなアリール基に硫黄原子が結合した基が挙げられ、具体例としては、例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基などが挙げられる。

ヘテロアリールチオ基としては、前記したようなヘテロアリール基に硫黄原子が結合した基が挙げられ、具体例としては、例えば、ピリジルチオ基、2-ベンズイミダゾリルチオ基、2-ベンズオキサゾリルチオ基、2-ベンズチアゾリルチオ基などが挙げられる。

アルカンスルホニル基としては、例えば炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルカンスルホニル基が挙げられ、具体例としては、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基などが挙げられる。

アレーンスルホニル基としては、例えば炭素数6～12のアレーンスルホニル基が挙げ

られ、具体例としては、例えば、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基などが挙げられる。

アルカンスルフィニル基としては、例えば炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルカンスルフィニル基が挙げられ、具体例としては、例えば、メタンスルフィニル基、エタンスルフィニル基などが挙げられる。

アレーンスルフィニル基としては、例えば炭素数6~12のアレーンスルフィニル基が挙げられ、具体例としては、例えば、ベンゼンスルフィニル基、p-トルエンスルフィニル基などが挙げられる。

【0020】

ウレイド基としては、無置換のウレイド基又は2個の窒素原子に結合する水素原子の少なくとも1個の水素原子が前記したアルキル基、アリール基又はアラルキル基などで置換されたウレイド基が挙げられ、具体例としては、例えば、ウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる。

置換リン酸アミド基としては、リン酸アミド基の少なくとも1個の水素原子が前記したアルキル基、アリール基又はアラルキル基などで置換された基が挙げられ、具体例としては、例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。スルホ基は $-SO_3H$ 基であり、ヒドロキサム酸基は $-CO-NH-OH$ 基であり、スルフィノ基は $-SO_2H$ 基であり、ヒドラジノ基は $-NH-NH_2$ 基である。

ヘテロ環基は、前記したようなヘテロアリール基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンズオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる。

トリアルキルシリル基としては、前記したようなアルキル基で3置換されたシリル基が挙げられ、具体例としては、例えば、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基などが挙げられる。

トリアリールシリル基としては、前記したアリール基で3置換されたシリル基が挙げられ、具体例としては、例えば、トリフェニルシリル基などが挙げられる。

これらの置換基は更に置換されていてもよい。また、 R^6 基同士、 R^7 基同士、 R^8 基同士、 R^9 基同士が一緒になって縮合環構造を形成してもよく、更には、 R^6 と R^7 、 R^6 と R^8 又は/及び R^7 と R^9 とが一緒になって縮合環構造を形成していてもよい。該縮合環の具体例としては、例えばフェナンスレン環、フルオレン-9-オン環、1,10-フェナンスロリン環、4,5-ジアザフルオレン-9-オン環等が挙げられる。

m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 はそれぞれ R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 の数を示し、それぞれ独立して0~3の整数を示す。また、 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 が2以上の整数の場合は、複数の R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は同一であっても互いに異なってもよい。

【0021】

なお、上記一般式(4)における R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 m^1 、 m^2 、 m^3 、 m^4 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 の定義及び具体例等は上記一般式(2)におけるそれらと全く同じである。

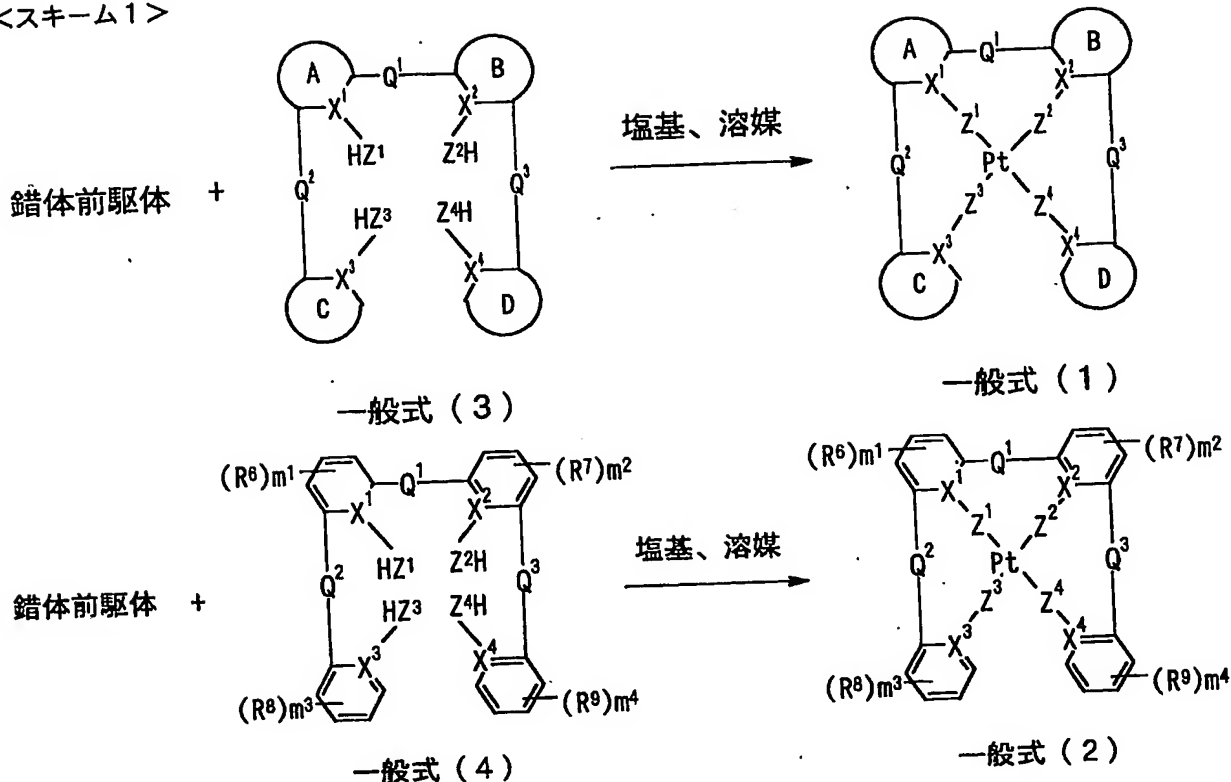
【0022】

本発明の白金錯体(1)〔或いは白金錯体(2)〕は、以下のスキーム1に記載のように、錯体前駆体と一般式(3)で表される化合物(以下、化合物(3)と略記する。)[或いは一般式(4)で表される化合物(以下、化合物(4)と略記する。)]とを、適当な溶媒の存在下、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で反応させることにより、容易に製造することができる。

【0023】

【化9】

<スキーム1>



【0024】

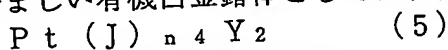
(スキーム1中、環A、環B、環C、環D、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、H、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 は前記と同じである。)

スキーム1中の錯体前駆体としては、無機白金化合物或いは有機白金錯体の何れでもよい。好ましい無機白金化合物としては PtY_2 (Yはハロゲン原子を表す。以下同様)及び M_2PtY_4 (Mはアルカリ金属を表す。以下同様)が挙げられる。Yで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。Mで表されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。

無機白金化合物の具体例としては、例えば、塩化白金(II)、臭化白金(II)、ヨウ化白金(II)、塩化白金酸(II)ナトリウム、塩化白金酸(II)カリウム、臭化白金酸(II)カリウム等が挙げられる。

【0025】

好ましい有機白金錯体としては、例えば下記一般式(5)



(式中、Jは中性配位子を示し、 n は1又は2を表す。Yは前記と同じ。)で表される有機白金錯体が挙げられる。

一般式(5)において、Jで表される中性配位子の一つとしては非共役ジエン化合物が挙げられ、該ジエン化合物は環状でも非環状でもよく、非共役ジエン化合物が環状非共役ジエン化合物である場合には、単環状、多環状、縮環状、架橋環状の何れであってもよい。Jが非共役ジエン化合物の場合は、 n は1である。また、非共役ジエン化合物は、置換基で置換された非共役ジエン化合物、即ち置換非共役ジエン化合物でもよい。前記置換基は、本発明の製造方法に悪影響を与えない置換基であれば特に限定されないが、例えば、上記白金錯体の説明で詳述した置換基と同様の基が該置換基の例として挙げられる。好ましい非共役ジエン化合物の具体例としては、例えば、1,5-シクロオクタジエン、

ビシクロ [2, 2, 1] ヘプター-2, 5-ジエン、1, 5-ヘキサジエン等が挙げられる。

【0026】

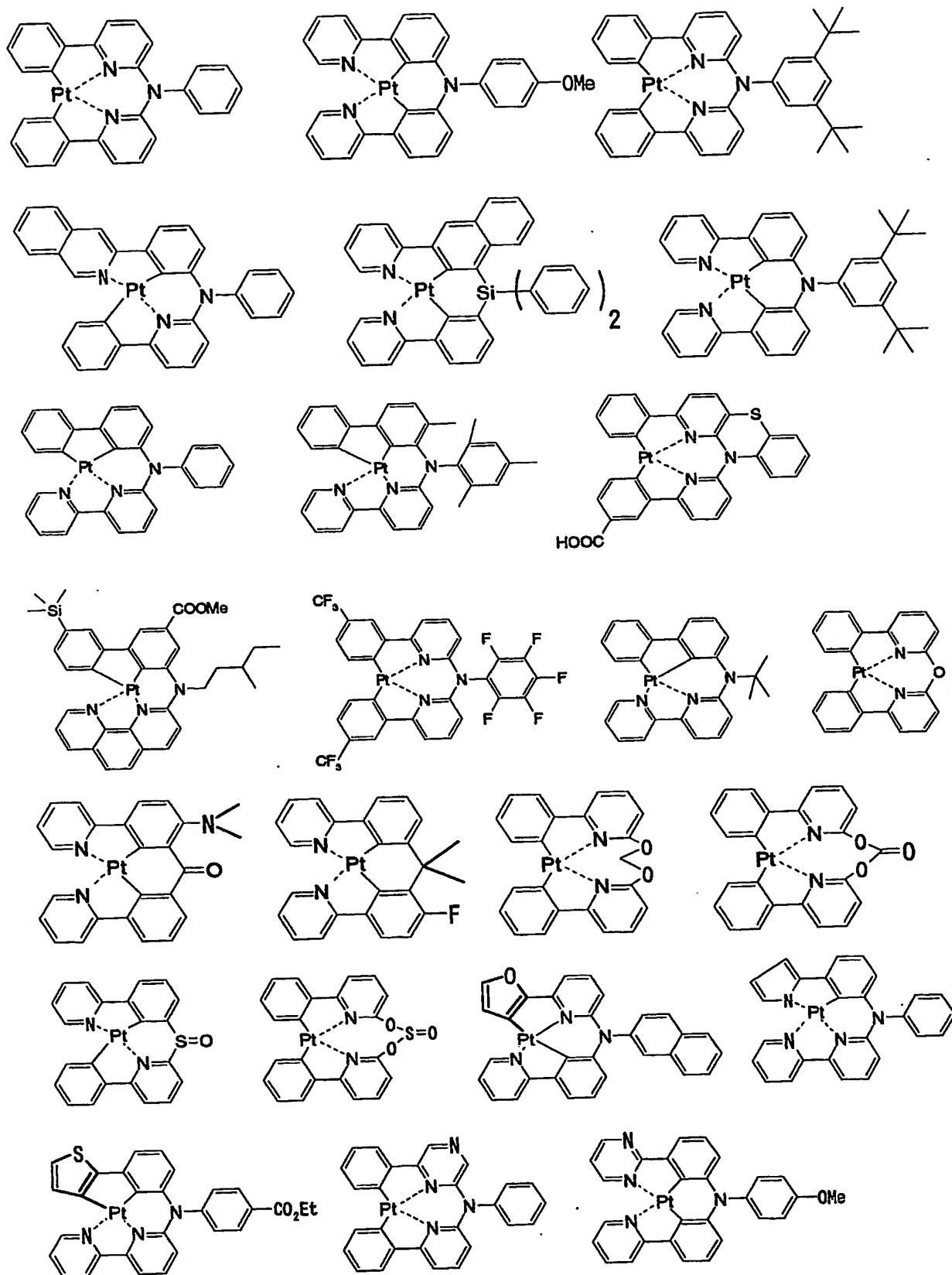
また、非共役ジエン化合物以外の中性配位子としては、単座配位性の中性配位子が挙げられ、より具体的にはアセトニトリル又はベンゾニトリルなどのニトリル類、ジエチルスルフィド等のスルフィド類、トリフェニルホスフィン等の3級ホスフィン類、ピリジン等の3級アミン類、エチレン等のモノエン類等が挙げられる。Jがこれら単座配位子である場合はn4は2である。

Yで表されるハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、特に塩素原子及び臭素原子が好ましい。

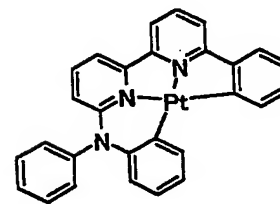
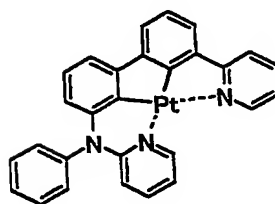
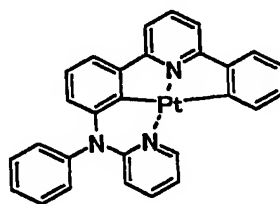
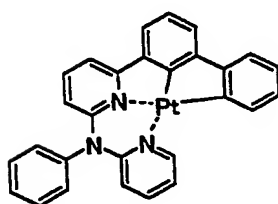
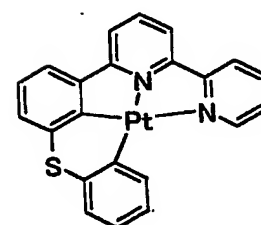
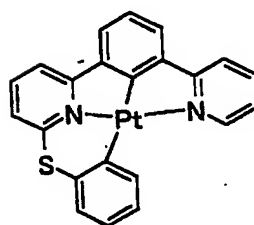
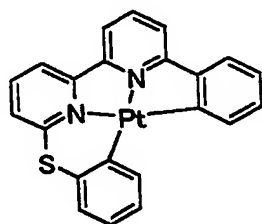
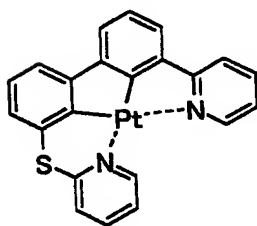
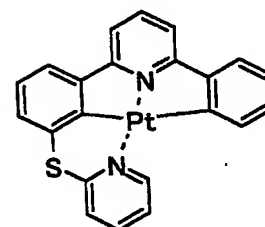
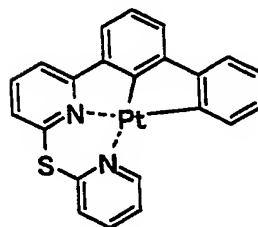
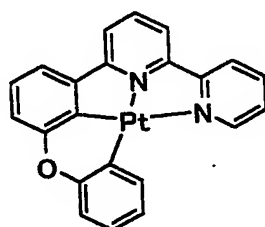
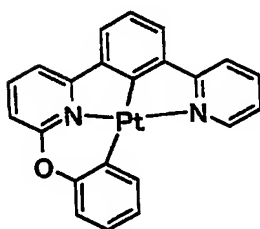
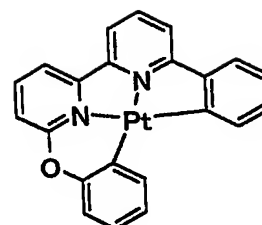
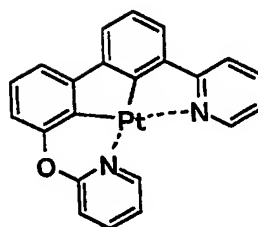
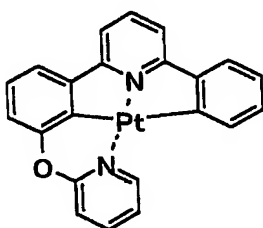
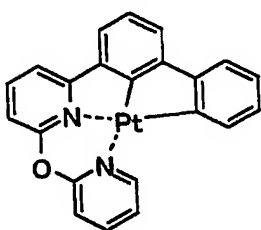
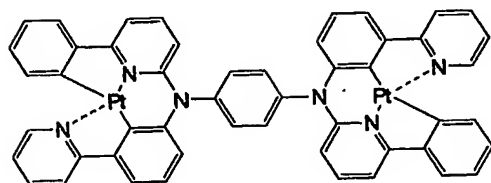
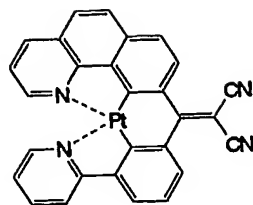
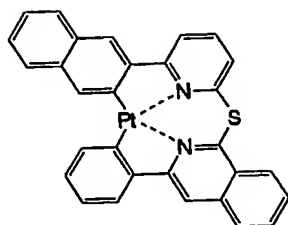
【0027】

本発明における、一般式(1)で表される白金錯体及び一般式(2)で表される白金錯体の具体例としては、例えば下記に示す化合物等が挙げられるが、勿論これらに限定されるものではない。

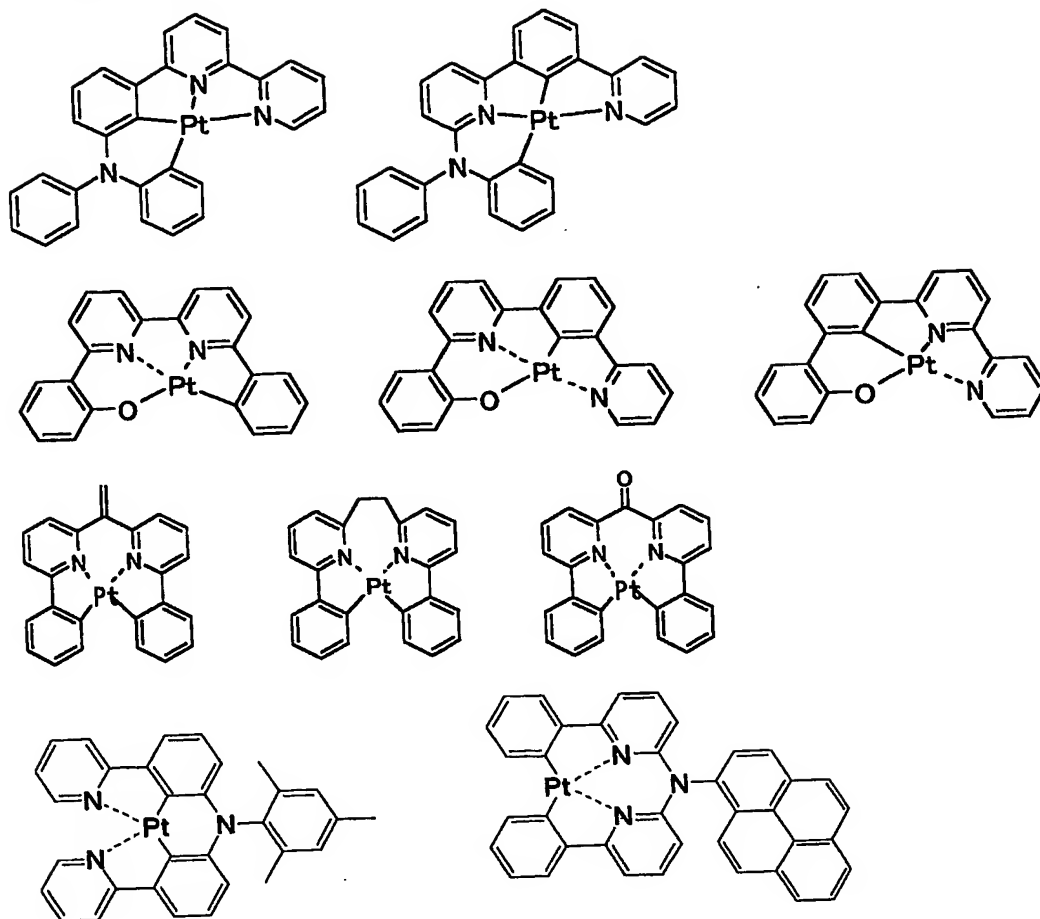
【化 1 0】



The chemical structure shows a central platinum (Pt) atom coordinated by three ligands: a 1,10-phenanthroline ligand (a tricyclic aromatic system), a 2,2'-bipyridine ligand (two pyridine rings connected at the 2 and 2' positions), and a cyclopentylidene ligand (a five-membered ring attached to the Pt atom). The Pt atom is also coordinated to a nitrogen atom in the phenanthroline ligand via a dashed line, indicating a secondary coordination site.



【化12】



【0028】

次に、本発明に係る白金錯体の製造法について説明する。なお、便宜上、化合物(3)及び化合物(4)の両者をまとめて四座配位子と呼称する。

四座配位子の使用量は、錯体前駆体に対して通常0.5～20当量、好ましくは0.8～10当量、より好ましくは1.0～2.0当量である。

【0029】

本発明の製造法は溶媒の存在下で行うことが望ましい。好ましい溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等の含シアノ有機化合物類、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、グリセリン等の多価アルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、酢酸、プロピオン酸、酪酸等のカルボン酸類、水等が挙げられる。これら溶媒は、夫々単独で用いても二種以上適宜組み合わせ用いてもよい。より好ましい溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等の含シアノ有機化合物類、ベンゼ

ン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、グリセリン等の多価アルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、酢酸、プロピオン酸、酪酸等のカルボン酸類、水等が挙げられる。これら溶媒は夫々単独で用いても二種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

溶媒の使用量は反応が十分に進行できる量であれば特に制限はないが、錯体前駆体に対して通常1~200倍容量、好ましくは1~50倍容量の範囲から適宜選択される。

【0030】

反応温度は、通常25~300℃、好ましくは60~250℃、より好ましくは80~200℃の範囲から適宜選択される。

反応時間は、反応温度その他溶媒や塩基といった反応条件により自ずから異なるが、通常10分~72時間、好ましくは30分~48時間、より好ましくは1~12時間の範囲から適宜選択される。

【0031】

反応後は、必要に応じて後処理、単離及び精製を行うことにより本発明の白金錯体を得ることが出来る。後処理の方法としては、例えば、反応物の抽出、沈殿物の濾過、溶媒の添加による晶析、溶媒の留去等が挙げられ、これら後処理を単独で或いは併用して行うことができる。単離及び精製の方法としては、例えば、カラムクロマトグラフィー、再結晶、昇華等が挙げられ、これらを単独で或いは併用して行うことができる。

【0032】

続いて、化合物(3)又は化合物(4)で示される四座配位子について説明する。

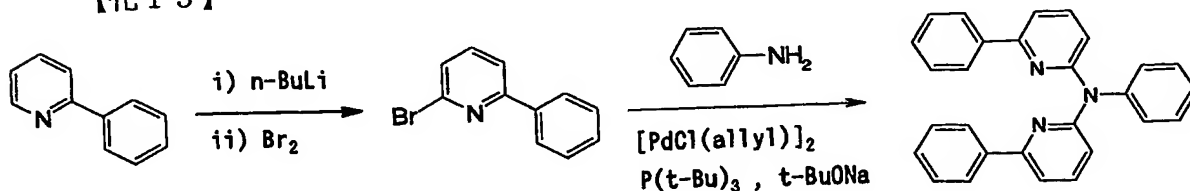
化合物(3)及び化合物(4)は、白金金属に配位可能な二つの窒素原子と、白金金属に結合可能な箇所を二つ有する四座配位子である。一般式(3)及び一般式(4)における、環A、環B、環C、環D、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 m^1 、 m^2 、 m^3 及び m^4 については、先に述べた通り化合物(1)、化合物(2)におけるそれらと全く同じである。

化合物(3)及び化合物(4)の具体例としては、前記した本発明における白金錯体の具体例から白金金属を除き、白金原子に共有結合していた原子に水素原子を各々1つずつ加えた化合物が挙げられる。

【0033】

本発明の四座配位子は、本件出願前公知の芳香族化合物の様々なカップリング反応及びその他の公知の反応を行うことにより合成することができる。ここで用いられるカップリング反応としては、例えば、遷移金属を用いるアリールアミノ化及びアリールエーテル化、ウルマン反応等の炭素-ヘテロ原子結合生成反応、グリニャーカップリング、根岸カップリング、鈴木カップリング等の炭素-炭素結合生成反応等が挙げられる。また、例えば、エステル化やシリルエステル化等の縮合反応、ハロゲン化等の反応も用いることができる。以下に、本発明の四座配位子の製造法の一例を示すが、四座配位子の構造によって合成法は全く異なるので、下記合成法は単なる一例であって、本発明の四座配位子の製造法はこの方法に限定されるものではない。

【化13】



【0034】

本発明の白金錯体(1)及び白金錯体(2)は発光素子、特に有機EL素子における発光材料として有用である。

【0035】

次に、本発明の白金錯体(1)及び白金錯体(2)を用いた発光素子について説明する。

発光素子は、本発明の白金錯体を利用する素子であればシステム、駆動方法、利用形態など特に問わないが、該白金錯体からの発光を利用するもの、又は該白金錯体を電荷輸送材料として利用するのが好ましい。代表的な発光素子としては有機EL素子を挙げる事が出来る。

本発明の白金錯体を含む発光素子は、該白金錯体の少なくとも一種を含有していればよく、一对の電極間に発光層若しくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層に該白金錯体の少なくとも一種を含有する。前記白金錯体は、少なくとも一種を含有していればよいが、二種以上適宜組み合わせる含有させてもよい。

【0036】

本発明の白金錯体を含む発光素子の有機層(有機化合物層)の形成方法としては、特に限定されないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法などの方法が挙げられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

本発明の白金錯体を含む発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層若しくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層の他、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有していても良く、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えた物であっても良い。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることが出来る。

【0037】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(以下、ITOとする。)等の導電性金属酸化物、或いは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性などの点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm~5 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは50 nm~1 μ mであり、更に好ましくは100 nm~500 nmである。

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、たとえばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法(ゾルゲル法など)、ITO分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げ、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0038】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定

性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物を用いる事ができ、具体例としてはリチウム、ナトリウム、カリウムといったアルカリ金属及びその弗化物、マグネシウム、カルシウムといったアルカリ土類金属及びその弗化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金又はそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金又はそれらの混合金属等が挙げられる。

陰極は、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることも出来る。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm~5 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは50 nm~1 μ mであり、更に好ましくは100 nm~1 μ mである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等の方法が用いられ、金属を単体で蒸着させることも、二成分以上を同時に蒸着させることも出来る。更に、複数の金属を同時に蒸着させて合金で極を形成させることも可能であり、また予め調製した合金を蒸着させても良い。陰極及び陽極のシート抵抗は低い方が好ましい。

【0039】

発光層の材料は、電界印加時に陽極又は正孔注入層、正孔輸送層から電子を注入することが出来る機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することが出来るものであれば何でも良い。例えば、カルバゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルプタジエン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリディン化合物、有機ボラン誘導体、本発明の一般式(3)又は(4)で表される化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー又はオリゴマー化合物、有機シラン誘導体、本発明の白金錯体等が挙げられる。ポリマー又はオリゴマー化合物には本発明の白金錯体が部分構造として含まれていても良い。発光層の材料は上述した具体例に限定されるものではない。発光層は上述した材料の一種又は二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm~5 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは5 nm~1 μ mであり、更に好ましくは10 nm~500 nmである。発光層の作製方法としては、特に限定されるものではないが、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、分子積層法、コーティング法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等)、インクジェット法、LB法等の方法が挙げられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法が挙げられる。

【0040】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能の何れかを有しているものであれば良い。具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体、有機ボラン誘導体、フタロシアン誘導体、本発明の一般式(3)又は(4)で表される化合物、本発明の白金錯体等

が挙げられるが、これらに限定されるものではない。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常 $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であり、更に好ましくは $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の一種又は二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。正孔注入層、正孔輸送層の作製方法としては、真空蒸着法やLB法、前記の正孔注入輸送剤を溶媒に溶解又は分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法等の方法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解又は分散させることが出来る。樹脂成分としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0041】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能の何れかを有しているものであれば良い。陽極から注入された正孔を障壁する機能を有する正孔ブロッキング層のイオン化ポテンシャルは、発光層のイオン化ポテンシャルよりも大きいものを選択する。

具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、多環系化合物、バソクプロイン等のヘテロ多環系化合物、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、アントラキノンジメタン誘導体、アントロン誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンテトラカルボン酸又はペリレンテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸の酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、有機ボラン誘導体、本発明の一般式(3)又は(4)で表される化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー又はオリゴマー化合物、本発明の白金錯体等が挙げられる。ポリマー又はオリゴマー化合物には、本発明の白金錯体が部分構造で含まれていても良い。電子注入層、電子輸送層の材料はこれらに限定されるものではない。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常 $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であり、更に好ましくは $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の一種又は二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記の正孔注入輸送剤を溶媒に溶解又は分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法等の方法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解又は分散することが出来、樹脂成分としては正孔注入層及び正孔輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0042】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであれば良い。具体例としては、インジウム、錫、鉛、金、銀、銅、アルミニウム、チタン、ニッケル等の金属、酸化マグネシウム、酸化珪素、三酸化二アルミニウム、酸化ゲルマニウム、酸化ニッケル、酸化カルシウム、酸化バリウム、三酸化二鉄、三酸化二イットルビウム、酸化チタンなどの金属酸化物、弗化マグネシウム、弗化リチウム、弗化アルミニウム、弗化カルシウムの金属弗化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも一種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重

合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE(分子線エピタキシ)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法等の方法が適用できる。

【0043】

以下、本発明について参考例及び実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、参考例及び実施例中において物性の測定に用いた装置は以下の通りである。

- 1) ^1H -NMRスペクトル: DRX-500型装置(ブルカー社製)
又はGEMINI 2000型装置(バリアン社製)

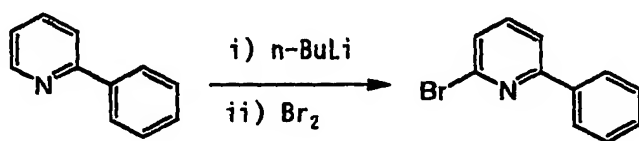
内部標準物質: テトラメチルシラン

- 2) 吸収スペクトル解析: V-550(JASCO製)
3) 発光スペクトル解析: F-4500(日立製)

【0044】

参考例1 2-ブロモ-6-フェニルピリジンの合成

【化14】



文献(J. Org. Chem. 2003, 68, 4918-4992)の記載に準じて操作を行った。

窒素雰囲気下、ジメチルアミノエタノール(2.1ml)及び2-フェニルピリジン(2.17g)のヘキサン溶液を-78℃まで冷却し、これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.6M、26.5ml)を滴下し、滴下後0℃まで昇温して2時間攪拌した。続いて、臭素(2.5ml)のトルエン溶液を0℃で加え、同温で更に2時間攪拌を行った。その後、室温で一日攪拌を行った。チオ硫酸ナトリウム水溶液で残存臭素の中和を行い、トルエンにより抽出し、抽出溶媒を留去して、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の白色固体を得た(1.30g)。

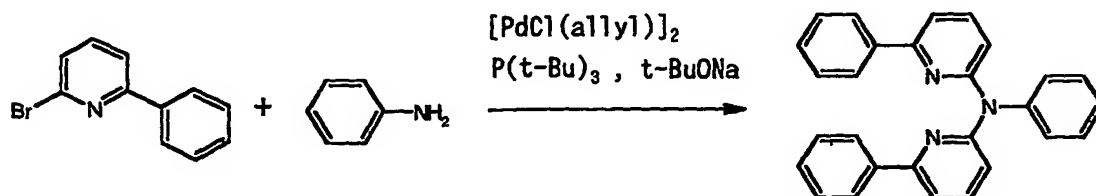
^1H -NMR(CDCl₃): 7.39-7.53(m, 4H), 7.55-7.71(m, 2H), 7.96-8.02(m, 2H)。

【実施例1】

【0045】

N,N-ジ[6-(2-フェニルピリジル)]アニリンの合成

【化15】



文献(Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 2051-2053)の記載に準じて行った。

窒素雰囲気下、 π -アリルパラジウムクロリドダイマー(3.9mg)及びトリ-*t*-ブチルホスフィンの10重量%ヘキサン溶液43mg(トリ-*t*-ブチルホスフィンの量

として 4.3 mg 相当)、 α -キシレン 10 mL を加えて室温で攪拌した。次いで、ナトリウムトブトキシド (272 mg)、アニリン (131 mg) 及び参考例 1 で得た 2-ブロモ-6-フェニルピリジン (660 mg) を加え、120℃にて 1 日攪拌した。放冷後、加水し、トルエン抽出した後、溶媒を留去して、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的の固体物質を得た (510 mg)。

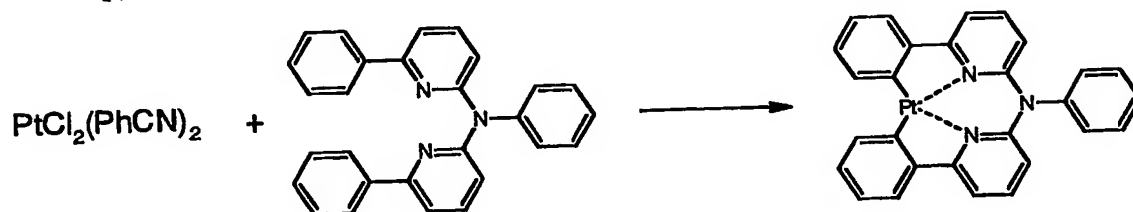
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.09 (tt, $J=7.2$, 1.6 Hz, 1H), 7.15-7.25 (m, 8H), 7.37 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.57-7.76 (m, 8H), 8.61-8.65 (m, 2H)。

【実施例 2】

【0046】

白金錯体の合成

【化 16】



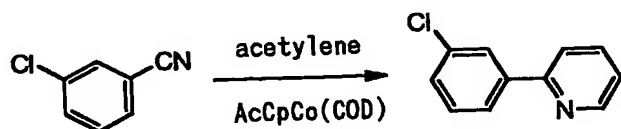
アルゴン雰囲気下、ビスベンゾニトリルジクロロ白金 (II) (228 mg) 及び実施例 1 で得た N, N'-ジ [6-(2-フェニルピリジル)] アニリン (193 mg) を混合し、 α -キシレン 10 mL を加えて 150℃にて 1 日攪拌を行った。放冷後、加水し、塩化メチレンで抽出を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して目的の黄色結晶を得た (172 mg)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.43 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.18-7.26 (m, 2H), 7.39-7.50 (m, 4H), 7.57-7.82 (m, 9H), 8.24-8.56 (m, 2H)。

【0047】

参考例 2 2-(m-クロロフェニル)ピリジンの合成

【化 17】



文献 (J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 8521-8522) の記載に準じて行った。

100 mL オートクレープに (μ -アセチルシクロペンタジエン)(1,5-シクロオクタジエン)コバルト (144 mg)、m-クロロベンゾニトリル (1.80 g) 及び α -キシレンを仕込み、アセチレンを充填して 150℃にて反応を行った。放冷後、加水し、トルエン抽出後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して目的物を油状物質として得た (2.37 g)。

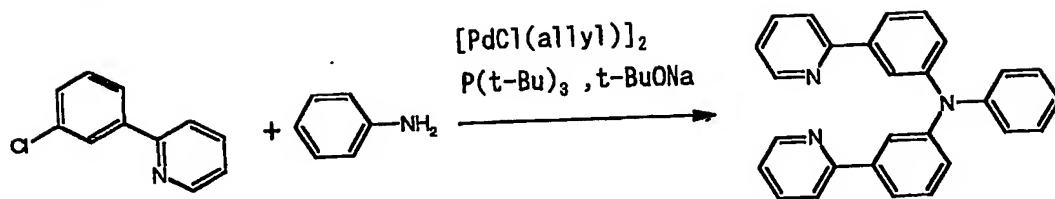
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.22-7.30 (m, 1H), 7.37-7.41 (m, 2H), 7.66-7.88 (m, 2H), 7.83-7.89 (m, 1H), 8.01 (t, $J=1.4$ Hz, 1H), 8.69-8.72 (m, 1H)。

【実施例 3】

【0048】

N, N'-ジ [3-(2-ピリジル)フェニル] アニリンの合成

【化18】



実施例1において、2-ブロモ-6-フェニルピリジン (660 mg) の代りに参考例2で得た2-(m-クロロフェニル)ピリジン (600 mg) を用い、アニリン (131 mg) をアニリン (140 mg) に代えた以外は実施例1と全く同様にして反応及び後処理を行ない、目的物を固体として得た。

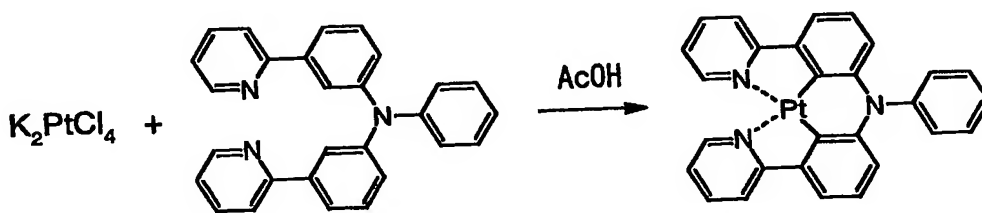
1H -NMR (CDCl₃) : 7.02 (tt, J=7.2, 1.6 Hz, 1H), 7.15-7.31 (m, 8H), 7.37 (t, J=8.0 Hz, 2H), 7.57-7.76 (m, 8H), 8.61-8.65 (m, 2H)。

【実施例4】

【0049】

白金錯体の合成

【化19】



文献 (Organometallics, Vol 18, No 17, 3337-3341) の記載に準じて行った。

アルゴン雰囲気下、テトラクロロ白金酸カリウム(II) (260 mg) 及び実施例3で得たN, N-ジ [3-(2-ピリジル) フェニル] アニリン (250 mg) を混合し、酢酸を加えて140℃にて3日間攪拌を行った。加水後、塩化メチレンで抽出を行い、溶媒を留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を赤色結晶として得た (40 mg)。

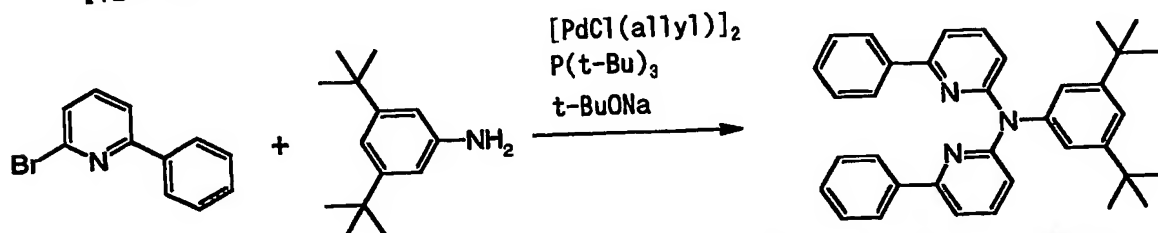
1H -NMR (CDCl₃) : 6.20-6.45 (m, 2H), 7.02 (t, J=7.6 Hz, 2H), 7.34-7.65 (m, 9H), 7.85-8.01 (m, 4H), 8.93-8.97 (m, 2H)。

【実施例5】

【0050】

N, N-ジ (2-(6-フェニルピリジル)) -3, 5-ジ (t-ブチル) アニリンの合成

【化20】



実施例1において、アニリン (131 mg) の代りに3, 5-ジ (t-ブチル) アニリン (219 mg) を用い、2-ブロモ-6-フェニルピリジン (660 mg) を2-プロ

モ-6-フェニルピリジン (500 mg) に代えた以外は実施例 1 と全く同様にして反応及び後処理を行ない、目的物を固体として得た (420 mg)。

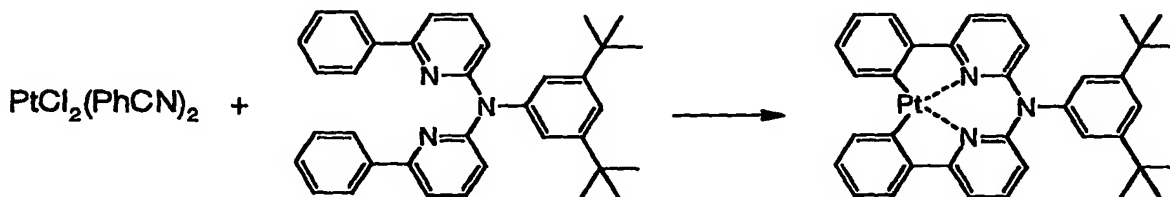
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.30 (s, 18H), 7.15-7.41 (m, 11H), 7.62 (t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.87-7.92 (m, 4H)。

【実施例 6】

【0051】

白金錯体の合成

【化 2 1】



実施例 2 において、N, N-ジ [6- (2-フェニルピリジル)] アニリン (193 mg) の代りに実施例 5 で得た N, N-ジ [6- (2-フェニルピリジル)] -3, 5-ジ (t-ブチル) アニリン (546 mg) を用い、ビスベンゾニトリルジクロロ白金 (II) (228 mg) をビスベンゾニトリルジクロロ白金 (II) (504 mg) に代えた以外は実施例 2 と全く同様にして反応及び後処理を行ない、目的物を黄色結晶として得た (451 mg)。

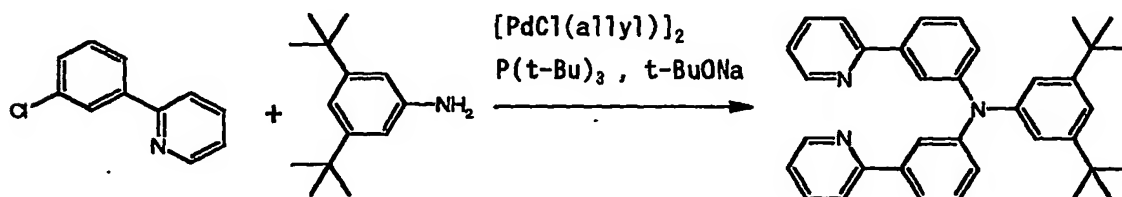
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.38 (s, 18H), 6.45 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H), 7.20-7.24 (m, 4H), 7.45 (m, 2H), 7.66 (t, $J = 1.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.70-7.73 (m, 2H), 7.80 (dd, $J = 7.7, 1.1 \text{ Hz}$, 2H), 8.32-8.50 (m, 2H)。

【実施例 7】

【0052】

N, N-ジ [3- (2-ピリジル) フェニル] -3, 5-ジ (t-ブチル) アニリンの合成

【化 2 2】



実施例 3 において、アニリン (140 mg) の代りに 3, 5-ジ (t-ブチル) アニリン (309 mg) を用いた以外は実施例 3 と全く同様にして反応及び後処理を行ない、目的物を固体として得た (613 mg)。

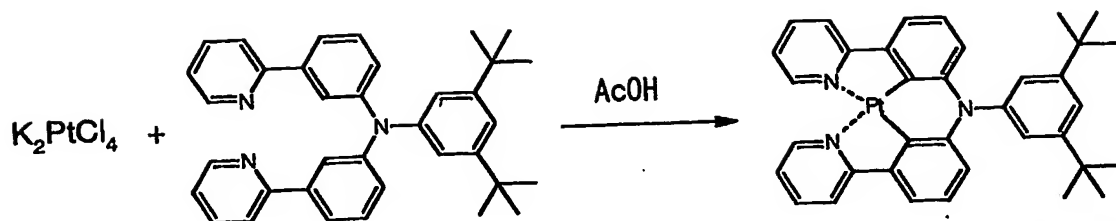
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.24 (s, 18H), 7.01-7.26 (m, 7H), 7.35 (t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.56-7.78 (m, 8H), 8.62-8.64 (m, 2H)。

【実施例 8】

【0053】

白金錯体の合成

【化23】



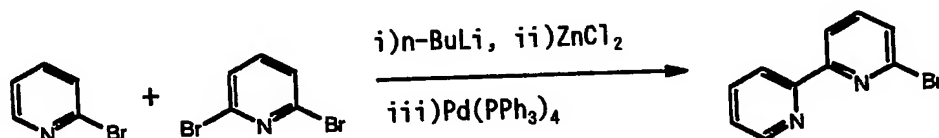
実施例4において、N, N-ジ[3-(2-ピリジル)フェニル]アニリン(250 mg)の代りに実施例7で得たN, N-ジ[3-(2-ピリジル)フェニル]-3, 5-ジ(t-ブチル)アニリン(248 mg)を用い、テトラクロロ白金酸カリウム(II)(260 mg)をテトラクロロ白金酸カリウム(II)(306 mg)に代えた以外は実施例4と全く同様にして反応及び後処理を行ない、目的物を赤色結晶として得た(124 mg)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.36 (s, 18H), 6.28-6.40 (m, 2H), 7.01-7.26 (m, 4H), 7.34-7.39 (m, 4H), 7.35 (t, $J=1.8\text{ Hz}$, 1H), 7.86-8.00 (m, 4), 8.91-9.00 (m, 2H)。

【0054】

参考例3 6-ブromo-2, 2'-ビピリジンの合成

【化24】



文献(Organic Synthesis, Vol.78, p53)記載の方法に準じて行った。

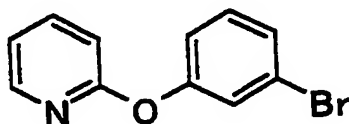
窒素雰囲気下、ブromoピリジン(0.5 g)及びTHF 5 mLの溶液を -78°C に冷却し、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.57 M, 2 mL)を滴下し、滴下後 0°C にて3時間攪拌した。続いて、塩化亜鉛(3.15 g)のTHF溶液を滴下し、滴下後3時間攪拌を行った。続いて、2, 6-ジブromoピリジン(0.75 g)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(146 mg)を室温に加え、続いて一日還流を行った。加水後、トルエンで抽出し、溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を白色固体として得た(0.5 g)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.26-7.36 (m, 1H), 7.49 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.67 (t, $J=7.6\text{ Hz}$, 1H), 7.82 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 1H), 8.36-8.43 (m, 2H), 8.65-8.68 (m, 1H)。

【0055】

参考例4 2-(3-ブromoフェニル)ピリジンの合成

【化25】



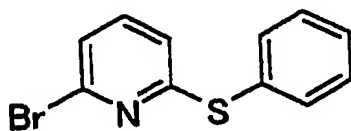
2-ブromoピリジン(2.5 g、15.8 mmol)、3-ブromoフェノール(5.5 g、31.6 mmol)及び炭酸カリウム(2.2 g、15.8 mmol)の混合物を 200°C にて3時間攪拌した。反応液を冷却した後、1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液

を加え、塩化メチレンにて抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー及び再結晶にて精製し、2-(3-ブロモフェニル)-ピリジン(2.9g)を得た。収率73.2%。

【0056】

参考例5 (2-ブロモ-6-フェニルチオ)ピリジンの合成

【化26】



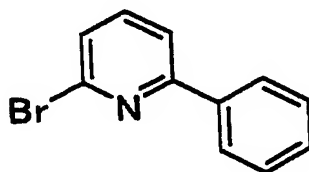
2,6-ジブロモピリジン(5.0g、21.1mmol)のテトラヒドロフラン(15mL)溶液に、イソプロピルマグネシウムクロリド・テトラヒドロフラン溶液(11.6mL、2.0M、23.2mmol)を加え、室温で6時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン(2.9mL、21.1mmol)及びジフェニルジスルフィド(5.5g、25.3mmol、1.2当量)を順次加え、室温で12時間攪拌した。反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにより精製し、(2-ブロモ-6-フェニルチオピリジン)を褐色のオイルとして2.8g得た。収率49.9%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.71 (dd, $J=1.0$, 7.6 Hz, 1H), 7.16 (dd, $J=0.8$, 7.6 Hz, 1H), 7.27 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.38-7.51 (m, 3H), 7.54-7.66 (m, 2H)。

【0057】

参考例6 2-ブロモ-6-フェニルピリジンの合成

【化27】



n -ブチルリチウム・ヘキサン溶液(150mL、1.58M、237.0mmol)に、 N,N -ジメチルアミノエタノール(12.0mL、118.5mmol)のヘキサン(70mL)溶液を5℃で30分かけて滴下した。次いで、2-フェニルピリジン(8.5mL、59.3mmol)のヘキサン(10mL)溶液を5℃で20分かけて滴下した。この反応液を5℃で1時間攪拌し、2-リチオ-6-フェニルピリジン・ヘキサン溶液を調製した。

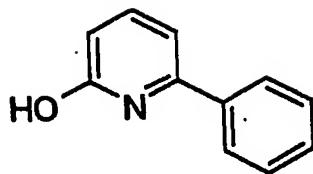
1,2-ジブロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン(17.6mL、148.3mmol)のテトラヒドロフラン(200mL)溶液を-78℃に冷却し、これに上で得た2-リチオ-6-フェニルピリジン・ヘキサン溶液を30分かけて滴下した。この反応液を-78℃で1時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、有機層を分取した後、水層を更にヘキサンで抽出した。有機層を合わせてこれを濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製して、2-ブロモ-6-フェニルピリジンを白色結晶として12.0g得た。収率86.4%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.38-7.53 (m, 4H), 7.60 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.69 (dd, $J=1.0$, 7.6 Hz, 1H), 7.95-8.04 (m, 2H)。

【0058】

参考例7 2-ヒドロキシ-6-フェニルピリジンの合成

【化28】



2-クロロ-6-メトキシピリジン (4.4 mL、37.0 mmol)、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンニッケル(II)クロリド (228 mg) 及びジエチルエーテル (40 mL) の混合物に、フェニルマグネシウムブロミド・エーテル溶液 (12.3 mL、3.0 M、37.0 mmol) のエーテル (30 mL) 希釈液を室温で30分かけて滴下した。この反応液を還流条件で1時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、有機層を分取した後、水層を更に塩化メチレンで抽出した。有機層を合わせてこれを濃縮し、得られた残渣をシリカゲル濾過して、粗2-メトキシ-6-フェニルピリジンを薄黄色のオイルとして7.0 g得た。

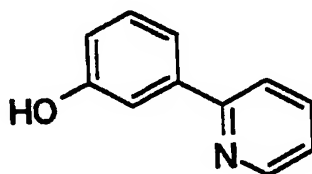
ピリジン (30.0 mL、370.0 mmol) に濃塩酸 (30.8 mL、370.0 mmol) を加え、内温が180℃になるまで水分を留去しながら加熱した。反応液を120℃に冷却した後、上で得た粗2-メトキシ-6-フェニルピリジン (7.0 g) を加え、180℃で1時間攪拌した。反応液を冷却し、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加え、塩化メチレンで抽出を行った。有機層を濃縮して得られた残渣を再結晶にて精製し、2-ヒドロキシ-6-フェニルピリジンを白色結晶として5.2 g得た。収率82.1%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 6.50 (dd, $J=1.0, 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.54 (dd, $J=1.0, 8.0\text{ Hz}$, 1H), 7.42–7.58 (m, 4H), 7.64–7.75 (m, 2H), 11.72 (brs, 1H)。

【0059】

参考例8 2-(3-ヒドロキシフェニル)ピリジンの合成

【化29】



2-ブロモピリジン (5.0 mL、52.4 mmol)、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンニッケル(II)クロリド (284 mg) 及びジエチルエーテル (100 mL) の混合物に、3-メトキシフェニルマグネシウムブロミド・テトラヒドロフラン溶液 (52.4 mL、1.0 M、52.4 mmol) を室温で1時間かけて滴下した。反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、トルエンで抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-(3-メトキシフェニル)ピリジンを無色のオイルとして9.4 g得た。

ピリジン (42.4 mL、524.0 mmol) に濃塩酸 (43.7 mL、524.0 mmol) を加え、内温が180℃になるまで水分を留去しながら加熱した。反応液を120℃に冷却した後、上で得た2-(3-メトキシフェニル)ピリジン (9.4 g) を加え、180℃で3時間攪拌した。反応液を冷却し、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加え、塩化メチレンで抽出を行った。有機層を濃縮して得られた残渣を再結晶にて精製し、2-(3-ヒドロキシフェニル)ピリジンを白色粉末として6.9 g得た。収率76.9%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 2.20 (brs, 1H), 6.81 (ddd, $J=1.2, 2.6, 7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.14–7.36 (m, 2H), 7.33 (dt

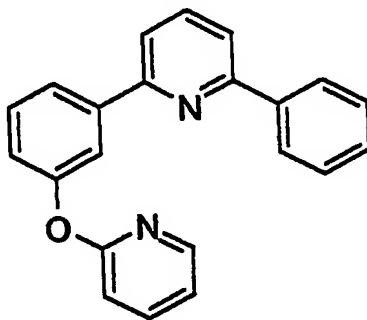
, $J = 7.6, 1.6 \text{ Hz}$, 1 H), $7.49 \text{ (t, } J = 2.0 \text{ Hz, } 1 \text{ H)}$, $7.70 \text{ (dt, } J = 1.8, 8.2 \text{ Hz, } 1 \text{ H)}$, $8.59 \text{ (ddd, } J = 0.8, 1.6, 5.0)$ 。

【実施例 9】

【0060】

2-フェニル-6-[3-(2-ピリジルオキシ)フェニル]ピリジンの合成

【化30】



2-(3-ブロモフェニル)-ピリジン (1.0 g , 4.0 mmol) のテトラヒドロフラン (30 mL) 溶液を -78°C に冷却し、 n -ブチルリチウム・ヘキサン溶液 (2.8 mL , 1.58 M , 4.4 mmol) を5分かけて滴下した。反応液を -78°C で1時間攪拌した後、塩化亜鉛・テトラヒドロフラン溶液 (9.2 mL , 0.52 M , 4.8 mmol) を -78°C で20分かけて滴下し、その後30分かけて室温まで昇温した。次いで、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (46 mg) 及び2-ブロモ-6-フェニルピリジン (936 mg , 4.0 mmol) を順次加え、還流条件下18時間攪拌した。反応液をエチレンジアミン四酢酸 (1.4 g , 4.8 mmol) / 水 (30 mL) / 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (35 mL) の混合溶液に注ぎ、有機層を分取した後、水層を更に塩化メチレンで抽出した。有機層を合わせてこれを濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-フェニル-6-[3-(2-ピリジルオキシ)フェニル]ピリジンを淡黄色の粘潤なオイルとして 1.0 g 得た。収率 77.1% 。

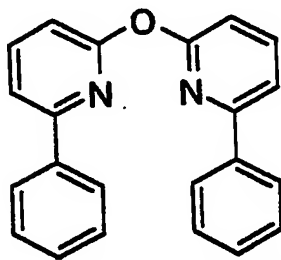
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $6.92-7.06 \text{ (m, } 2 \text{ H)}$, $7.16-7.26 \text{ (m, } 1 \text{ H)}$, $7.36-7.58 \text{ (m, } 4 \text{ H)}$, $7.64-7.86 \text{ (m, } 4 \text{ H)}$, $7.94-8.04 \text{ (m, } 2 \text{ H)}$, $8.08-8.18 \text{ (m, } 2 \text{ H)}$, $8.23 \text{ (ddd, } J = 0.6, 2.0, 5.0 \text{ Hz, } 1 \text{ H)}$ 。

【実施例 10】

【0061】

2, 2'-オキシビス(6-フェニルピリジン)の合成

【化31】



2-ヒドロキシ-6-フェニルピリジン (1.0 g , 5.8 mmol)、2-ブロモ-6-フェニルピリジン (1.4 g , 5.8 mmol) 及び炭酸カリウム (807 mg , 5.8 mmol) の混合物を 200°C で8時間攪拌した。反応液を室温に冷却した後、 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を加え、塩化メチレンで抽出を行った。有機層を濃縮して得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、2, 2'-オキシビス(6-フェニルピリジン)を得た。

フェニルピリジン) を無色の結晶として 1.3 g 得た。収率 68.6%。

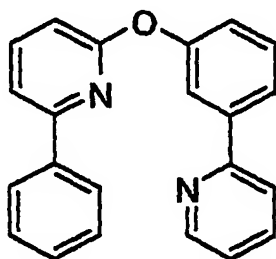
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.07 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 2H), 7.30–7.46 (m, 6H), 7.56 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 2H), 7.80 (t, $J=8.0\text{ Hz}$, 2H), 7.88–8.0 (m, 4H)。

【実施例 11】

【0062】

2-フェニル-6-(3-ピリジルフェノキシ)ピリジンの合成

【化 3 2】



2-(3-ヒドロキシフェニル)ピリジン (1.0 g、5.8 mmol)、2-ブロモ-6-フェニルピリジン (1.3 g、5.6 mmol) 及び炭酸カリウム (576 mg、4.2 mmol) の混合物を 200℃ で 8 時間攪拌した。反応物を室温に冷却した後、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加え、塩化メチレンで抽出を行った。有機層を濃縮して得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、2-フェニル-6-(3-ピリジルフェノキシ)ピリジンを白色の固体として 1.3 g 得た。収率 72.1%。

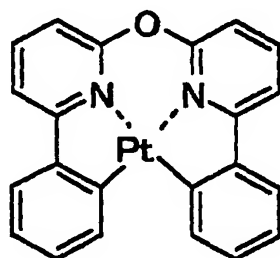
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 6.83 (dd, $J=0.8, 8.0\text{ Hz}$, 1H), 7.16–7.45 (m, 5H), 7.45–7.58 (m, 2H), 7.68–7.80 (m, 3H), 7.84 (m, 4H), 8.69 (dt, $J=4.6, 1.6\text{ Hz}$, 1H)。

【実施例 12】

【0063】

[2, 2'-オキシビス(6-フェニルピリジナト)-C, N, N, C]] 白金の合成

【化 3 3】



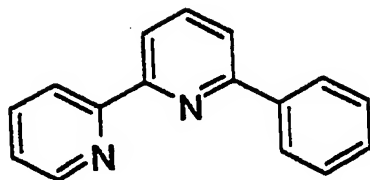
ビス(ベンゾニトリル)塩化白金 (100 mg、0.212 mmol) 及び実施例 10 で得た 2, 2'-オキシビス(6-フェニルピリジン) (69 mg、0.212 mmol) の混合物にキシレン (20 mL) を加え、還流条件下で 3 時間攪拌した。反応液を濾過して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー及び再結晶にて精製し、[2, 2'-オキシビス(6-フェニルピリジナト)-C, N, N, C]] 白金を黄色粉末として 77 mg 得た。収率 70.2%。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) : 7.23 (ddd, $J=1.2, 7.2, 7.8\text{ Hz}$, 2H), 7.37 (dd, $J=0.9, 8.2\text{ Hz}$, 2H), 7.42 (ddd, $J=1.4, 7.2, 7.6\text{ Hz}$, 2H), 7.78 (dd, $J=0.9, 7.8\text{ Hz}$, 2H), 7.82 (dd, $J=1.4, 7.8\text{ Hz}$, 2H), 8.13 (dd, 7.8, 8.2 Hz, 2H), 8.31 (ddd, $J=1.2, 7.6, 25.0\text{ (H-Pt)}$, 2H)。

【0064】

参考例 9 6-フェニル-2, 2'-ビピリジンの合成

【化34】



2, 2'-ビピリジン (5.0 g, 32.0 mmol) 及びジエチルエーテル (50 mL) の混合物に、フェニルリチウム・シクロヘキサン/ジエチルエーテル溶液 (40.9 mL, 38.4 mmol) を 5℃ で 15 分かけて滴下した。この反応液を室温で 2 時間攪拌した後、水に注ぎ、有機層を分取した後、水層を更に塩化メチレンで抽出した。有機層を合わせてこれを濃縮し、得られた残渣をアセトン (50 mL) で希釈し、過マンガン酸を加えてこれを濃縮し、得られた残渣をアセトン (50 mL) で希釈し、過マンガン酸を加えて室温で 1 時間攪拌した。得られた反応液をセライト濾過した後に濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製し、6-フェニル-2, 2'-ビピリジンを白色結晶として 4.2 g 得た。収率 55.4%。

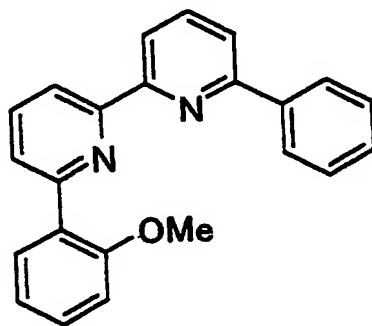
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 7.33 (ddd, $J=1.4, 4.8, 7.6\text{ Hz}$, 1H), 7.38-7.58 (m, 3H), 7.74-7.96 (m, 3H), 8.10-8.22 (m, 2H), 8.38 (dd, $J=1.0, 7.6\text{ Hz}$, 1H), 8.61-8.74 (m, 2H)。

【実施例 13】

【0065】

6-(2-メトキシフェニル)-6'-フェニル-2, 2'-ビピリジンの合成

【化35】



金属リチウム (660 mg, 94.9 mmol) 及びジエチルエーテル (25 mL) の混合物に、2-ブロモアニソール (5.6 mL, 45.2 mmol) のジエチルエーテル (25 mL) 溶液を室温で 30 分かけて滴下した。この反応液を還流条件で 1 時間攪拌し、2-メトキシフェニルリチウム・エーテル溶液を調製した。

参考例 9 で得た 6-フェニル-2, 2'-ビピリジン (7.0 g, 30.1 mmol) のジエチルエーテル (40 mL) 溶液を 5℃ に冷却し、これに上で得た 2-メトキシフェニルリチウム・エーテル溶液を 20 分かけて滴下した。この反応液を室温で 18 時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、有機層を分取した後、水層を更に塩化メチレンで抽出した。有機層を合わせてこれを濃縮し、得られた残渣に過マンガン酸カリウム・アセトン飽和溶液 (400 mL) を加えて室温で 30 分間攪拌した。反応液を濾過した後に濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製し、6-(2-メトキシフェニル)-6'-フェニル-2, 2'-ビピリジンを淡黄色結晶として 3.1 g 得た。収率 30.4%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 3.90 (s, 3H), 7.04 (d, $J=8.2\text{ Hz}$

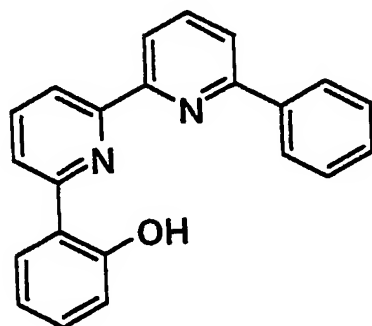
, 1 H), 7.14 (dt, $J=1.2$, 7.6 Hz, 1 H), 7.34-7.58 (m, 4 H), 7.72-8.00 (m, 4 H), 8.04 (dd, $J=1.8$, 7.4 Hz, 1 H), 8.12-8.22 (m, 2 H), 8.50-8.62 (m, 2 H)。

【実施例 14】

【0066】

2-(6'-フェニル-2, 2'-ビピリジン-6-イル)フェノールの合成

【化 36】



ピリジン (14.3 mL、177.2 mmol) に濃塩酸 (14.8 mL、177.2 mmol) を加え、内温が 180℃ になるまで水分を留去しながら加熱した。反応液を 120℃ に冷却した後、実施例 13 で得た 6-(2-メトキシフェニル)-6'-フェニル-2, 2'-ビピリジン (3.0 g、8.9 mmol) を加え、180℃ で 2 時間攪拌した。反応液を冷却し、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加え、塩化メチレンで抽出した。有機層を濃縮して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー及び再結晶にて精製し、2-(6'-フェニル-2, 2'-ビピリジン-6-イル)フェノールを黄色結晶として 2.7 g 得た。収率 93.9%。

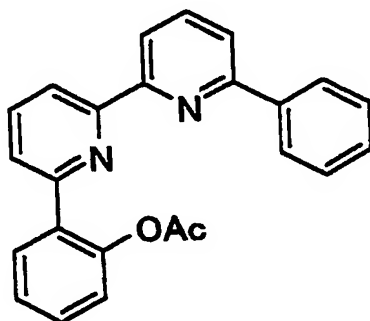
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 6.97 (ddd, $J=1.4$, 7.2, 8.4 Hz, 1 H), 7.09 (dd, $J=1.4$, 8.4 Hz, 1 H), 7.36 (ddd, $J=1.6$, 7.4, 8.4 Hz, 1 H), 7.42-7.60 (m, 3 H), 7.78-8.08 (m, 5 H), 8.10-8.22 (m, 3 H), 8.53 (dd, $J=1.8$, 7.0 Hz, 1 H), 14.29 (s, 1 H)。

【実施例 15】

【0067】

6-(2-アセトキシフェニル)-6'-フェニル-2, 2'-ビピリジンの合成

【化 37】



実施例 14 で得た 2-(6'-フェニル-2, 2'-ビピリジン-6-イル)フェノール (1.0 g、3.1 mmol) のピリジン (20 mL) 溶液に無水酢酸 (580 μL 、6.2 mmol) を滴下し、室温で 24 時間攪拌した。反応液から溶媒を留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー及び再結晶にて精製し、6-(2-アセトキシフェニル)-6'-フェニル-2, 2'-ビピリジン白色結晶として 1.05 g 得た。収率 93.0%。

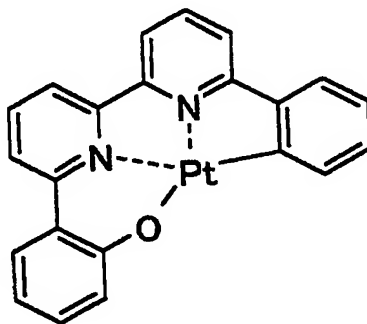
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.11 (s, 3H), 7.21 (dd, $J=2.0$, 7.6 Hz, 1H), 7.34-7.62 (m, 6H), 7.74-7.98 (m, 4H), 8.12-8.24 (m, 2H), 8.47 (dd, $J=1.0$, 7.6 Hz, 1H), 8.64 (dd, $J=1.0$, 7.9 Hz, 1H)。

【実施例 16】

【0068】

[2-(6'-フェニル-2, 2'-ビピリジン-6-イル)フェノレート-C, N, N, O] 白金の合成

【化38】

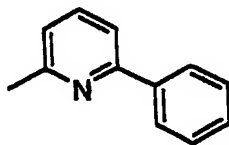


[(1, 2, 5, 6- η^4)-1, 5-ヘキサジエニル] 二塩化白金 (100 mg、0.287 mmol)、実施例 15 で得た 6-(2-アセトキシフェニル)-6'-フェニル-2, 2'-ビピリジン (116 mg、0.316 mmol) 及び 2-エトキシエタノール (5 mL) の混合物を還流条件で 3 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、水酸化カリウム (24 mg、0.431 mmol) を加え、還流条件で 3 時間攪拌した。反応液から溶媒を留去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー及び再結晶にて精製し、[O] 白金を橙色結晶として 67 mg 得た。収率 45.1%。

【0069】

参考例 10 2-メチル-6-フェニルピリジンの合成

【化39】



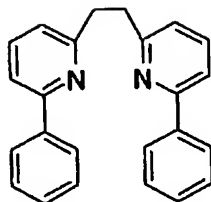
2-ブロモ-6-メチルピリジン (10.0 g、58.1 mmol)、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンニッケル(II)クロリド (315 mg、1.0 mmol) 及びジエチルエーテル (100 mL) の混合物に、フェニルマグネシウムブロミド・ジエチルエーテル溶液 (21.3 mL、3.0 M、63.9 mmol) のジエチルエーテル (40 mL) 希釈液を 30 分かけて滴下し、還流条件で更に 2 時間攪拌した。反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、有機層を分取した後、水層を塩化メチレンで抽出した。有機層を合わせてこれを濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムにて精製して、2-メチル-6-フェニルピリジンを淡黄色のオイルとして 8.6 g 得た。収率 87.5%。
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.64 (s, 3H), 7.10 (d, 7.2 Hz, 1H), 7.36-7.56 (m, 4H), 7.63 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.96-8.04 (m, 2H)。

【実施例 17】

【0070】

1, 2-ビス(6-フェニルピリジン-2-イル)エタンの合成

【化40】



ジイソプロピルアミン (1.0 mL、7.1 mmol) のテトラヒドロフラン (8 mL) 溶液を 5℃ に冷却し、*n*-ブチルリチウム・ヘキサン溶液 (4.1 mL、1.58 M、6.5 mmol) を 10 分かけて滴下し、リチウムジイソプロピルアミド・テトラヒドロフラン溶液を調製した。

参考例 10 で得た 2-メチル-6-フェニルピリジン (1.0 g、5.9 mmol) のテトラヒドロフラン (12 mL) 溶液を -78℃ に冷却し、リチウムジイソプロピルアミド・テトラヒドロフラン溶液を 15 分かけて滴下した。反応液を -78℃ で更に 1 時間攪拌した後、1,2-ジブromoエタン (510 μ L、5.9 mmol、1 当量) のテトラヒドロフラン (10 mL) 溶液を 10 分かけて滴下し、40 分かけて 0℃ まで昇温した。反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、有機層を分取した後、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせてこれを濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラム及び再結晶により精製して、1,2-ビス (6-フェニルピリジン-2-イル) エタンを白色の粉末として 646 mg 得た。収率 65.1%。

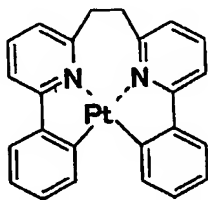
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 3.41 (s, 4H), 7.11 (dd, $J=1.2$, 7.2 Hz, 2H), 7.34-7.68 (m, 10H), 7.98-8.08 (m, 4H)。

【実施例 18】

【0071】

[1,2-ビス (6-フェニルピリジナト-2-イル) エタン-C, N, N, C]] 白金の合成

【化41】



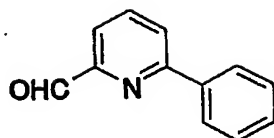
ビス (ペンゾニトリル) 塩化白金 (280 mg、0.594 mmol) 及び実施例 17 で得た 1,2-ビス (6-フェニルピリジン-2-イル) エタン (200 mg、0.594 mmol) の混合物にキシレン (60 mL) を加え、還流条件下で 8 時間攪拌した。反応液を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラム及び再結晶にて精製し、[1,2-ビス (6-フェニルピリジナト-2-イル) エタン-C, N, N, C]] 白金を黄色粉末として 186 mg 得た。収率 59.1%。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) : 3.36 (s, 4H), 7.06 (dd, $J=1.4$, 7.2 Hz, 2H), 7.11 (dt, $J=1.2$, 7.6 Hz, 2H), 7.18 (dt, $J=1.4$, 7.6 Hz, 2H), 7.55 (dd, $J=1.4$, 7.6 Hz, 2H), 7.69 (dd, $J=1.4$, 8.0 Hz, 2H), 7.74 (dd, $J=7.2$, 8.0 Hz, 2H), 7.87 (ddd, $J=1.2$, 7.6, 27.1 ($J^{\text{H-Pt}}$), 2H)。

【0072】

参考例 11 2-ホルミル-6-フェニルピリジンの合成

【化 4 2】



n-ブチルリチウム・ヘキサン溶液 (266 mL、1.58 M、420.0 mmol) に、N, N-ジメチルアミノエタノール (21.0 mL、210.0 mmol) のヘキサン (150 mL) 溶液を 5℃ で 1 時間かけて滴下した。次いで、2-フェニルピリジン (15.0 mL、105.0 mmol) のヘキサン (15 mL) 溶液を 5℃ で 20 分かけて滴下した。この反応液を 5℃ で 1 時間攪拌し、2-リチオ-6-フェニルピリジン・ヘキサン溶液を調製した。N, N-ジメチルホルムアミド (20.0 mL、262.5 mmol) のテトラヒドロフラン (400 mL) 溶液を -78℃ に冷却し、これに先に調製した 2-リチオ-6-フェニルピリジン・ヘキサン溶液を 40 分かけて滴下した。この反応液を -78℃ で 1 時間攪拌した後、1 mol/L の塩酸に注ぎ、有機層を分取した後、水層を塩化メチレンで抽出した。有機層を合わせて濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラム及び蒸留により精製して、2-ホルミル-6-フェニルピリジンを淡黄色のオイルとして 17.1 g 得た。収率 88.9%。

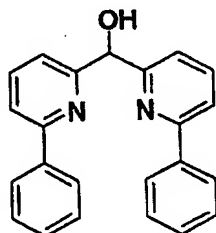
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.42–7.58 (m, 3H), 7.88–8.00 (m, 3H), 8.05–8.14 (m, 2H), 10.18 (s, 1H)。

【実施例 19】

【0073】

1, 1-ビス (6-フェニルピリジン-2-イル) メタノールの合成

【化 4 3】



2-ブロモ-6-フェニルピリジン (1.3 g、5.5 mmol) のテトラヒドロフラン (20 mL) 溶液を -78℃ に冷却し、n-ブチルリチウム・ヘキサン溶液 (3.5 mL、1.58 M、5.6 mmol) を 20 分かけて滴下した。反応液を -78℃ にて更に 1 時間攪拌した後、上記参考例 11 で得た 2-ホルミル-6-フェニルピリジン (1.0 g、5.5 mmol) のテトラヒドロフラン (5 mL) 溶液を 10 分かけて滴下し、30 分かけて 0℃ まで昇温した。反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液に注ぎ、有機層を分取した後、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせて濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラム及び再結晶により精製して、1, 1-ビス (6-フェニルピリジン-2-イル) メタノールを白色の粉末として 1.1 g 得た。収率 61.2%。

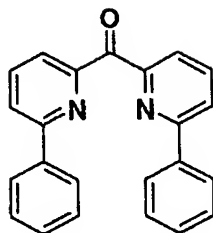
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 6.05 (d, $J=4.6\text{ Hz}$, 1H), 6.22 (d, $J=4.6\text{ Hz}$, 1H), 7.40–7.80 (m, 12H), 8.02–8.12 (m, 4H)。

【実施例 20】

【0074】

2, 2'-カルボニルビス (6-フェニルピリジン) の合成

【化 4 4】



実施例 19 で得た 1, 1-ビス (6-フェニルピリジン-2-イル) メタノール (1.0 g、3.0 mmol) の塩化メチレン (20 mL) 溶液に、二酸化マンガン (2.8 g、純度 90%、29.5 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。反応液をシリカゲルを用いて濾過し、濾液を濃縮して、残渣を再結晶により精製し、2, 2'-カルボニルビス (6-フェニルピリジン) を白色粉末として 920 mg 得た。収率 92.7%。

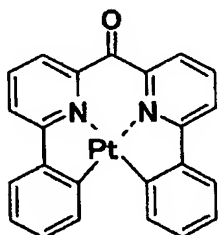
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.38–7.48 (m, 6H), 7.94–8.14 (m, 10H)。

【実施例 21】

【0075】

[2, 2'-カルボニルビス (6-フェニルピリジナト) -C, N, N, C]] 白金の合成

【化 4 5】



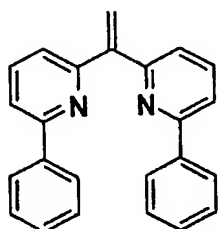
ビス (ベンゾニトリル) 塩化白金 (140 mg、0.297 mmol) 及び実施例 20 で得た 2, 2'-カルボニルビス (6-フェニルピリジン) (100 mg、0.297 mmol) の混合物にキシレン (30 mL) を加え、還流条件下で 10 時間攪拌した。反応液を濾過して得られた残渣をシリカゲルカラム及び再結晶にて精製し、[2, 2'-カルボニルビス (6-フェニルピリジナト) -C, N, N, C]] 白金を赤色粉末として 120 mg 得た。収率 76.3%。

【実施例 22】

【0076】

1, 1-ビス (6-フェニルピリジン-2-イル) エチレンの合成

【化 4 6】



メチルトリフェニルホスホニウムブロミド (584 mg、1.6 mmol) のテトラヒドロフラン (8 mL) 溶液を 5℃ に冷却し、カリウム t-ブトキシド (201 mg、1.8 mmol) を加え、5℃ で 1 時間攪拌した。次いで、2, 2'-カルボニルビス (6-フェニルピリジン) (500 mg、1.5 mmol) のテトラヒドロフラン (8 mL) 溶

液を滴下し、室温で12時間攪拌した。反応液を飽和塩化アンモニウム水溶液に滴下し、有機層を分取した後、水層をトルエンで抽出した。有機層を合わせて濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラム及び再結晶により精製して、1, 1-ビス(6-フェニルピリジン-2-イル)エチレンを白色粉末として445mg得た。収率89.3%。

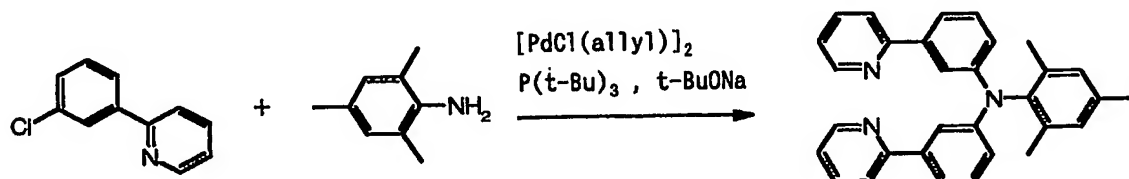
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.31 (s, 2H), 7.36-7.52 (m, 8H), 7.68-7.80 (m, 4H), 8.04-8.12 (m, 4H)。

【実施例23】

【0077】

N, N-ビス[3-(2-ピリジル)フェニル]メシチルアミンの合成

【化47】



実施例1と同様にして、メシチルアニリン(509mg)及び2-(3-クロロフェニル)ピリジン(1.5g)より目的物を固体として得た(942mg)。

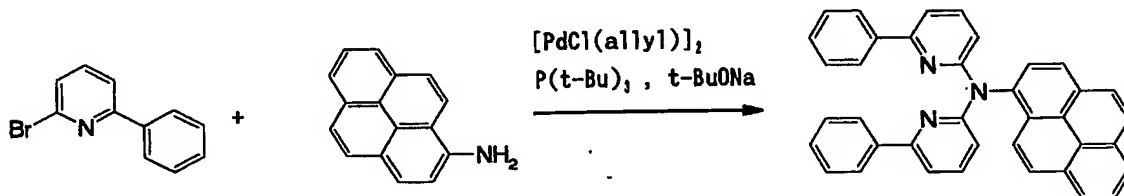
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.07 (s, 6H), 2.36 (s, 3H), 6.91-7.38 (m, 8H), 7.51-7.80 (m, 8H), 8.60-8.68 (m, 2H)。

【実施例24】

【0078】

N, N-ビス[2-(6-フェニルピリジル)]-1-ピレニルアミンの合成

【化48】



実施例1と同様にして、1-アミノピレン(400mg)及び2-ブromo-6-フェニルピリジン(906mg)より目的物を固体として得た(905mg)。

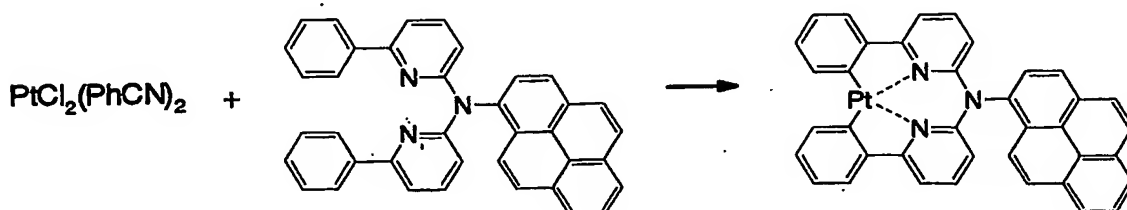
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.02 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 7.20-7.32 (m, 6H), 7.38 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 7.58 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.74-7.85 (m, 3H), 7.93-8.31 (m, 10H)。

【実施例25】

【0079】

白金錯体の合成

【化49】



実施例12と同様にして、ビスベンゾニトリルジクロロ白金(II)(180mg)及びN

, N-ビス[2-(6-フェニルピリジル)]1-ピレニルアミン(200mg)より、目的物を黄色結晶として得た(190mg)。

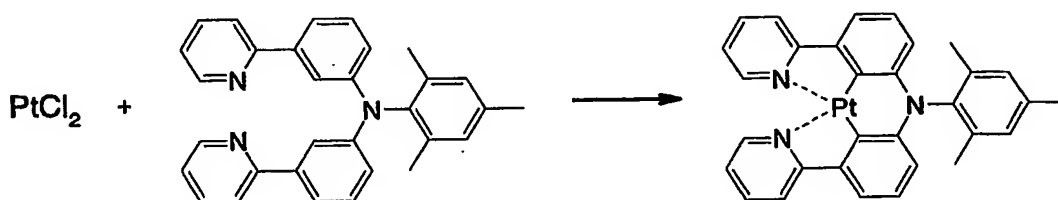
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 6.24-6.38 (m, 2H), 7.16-7.27 (m, 2H), 7.45 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H), 7.51-7.66 (m, 4H), 7.82-7.89 (m, 3H), 8.05-8.51 (m, 10H)。

【実施例 26】

【0080】

白金錯体の合成

【化50】



ベンゾニトリル中にN, N-ビス[3-(2-ピリジル)フェニル](メシチル)アミン(471mg)及び塩化白金(II)(284mg)を加え、還流下で5時間攪拌を行った。放冷後、ベンゾニトリルを留去し、加水後、塩化メチレンで抽出した。抽出液を濃縮して塩化メチレンを留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して目的物を赤色結晶として得た(328mg)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.84 (s, 6H), 2.42 (m, 3H), 6.17-6.27 (m, 2H), 6.99-7.03 (m, 2H), 7.12 (s, 2H), 7.36-7.43 (m, 4H), 7.90-8.01 (m, 4H), 8.95-8.97 (m, 2H)。分解温度: 398℃。

【実施例 27】

【0081】

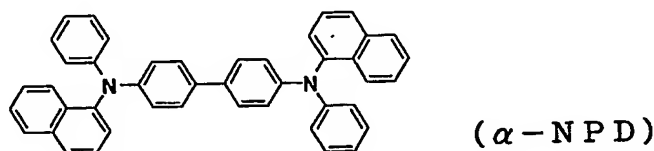
図1に示す構成の有機EL素子を作製した。

ガラス基板(g)上に、陽極(f)、正孔輸送層(e)、ホスト材料とドーブ材料からなる発光層(d)、正孔ブロック層(c)、電子輸送層(b)及び陰極(a)とが、ガラス基板(g)側から順に形成されて構成されており、陽極(f)と陰極(a)には、それぞれリード線が接続されて陽極(f)と陰極(a)との間に電圧を印加できるようになっている。

陽極(f)はITO膜であり、ガラス基板(g)に被着されている。

正孔輸送層(e)は、下記化合物(α -NPD)

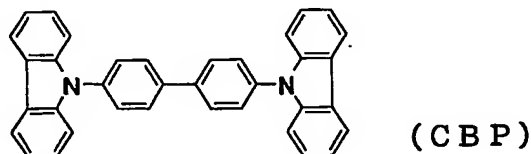
【化51】



を用い、真空蒸着法にて陽極(f)上に40nmの厚さで形成した。

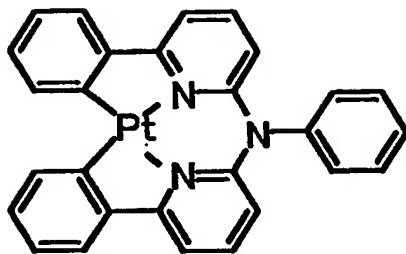
ホスト材料とドーブしたリン光発光材料を含む発光層(d)は、下記化合物(CBP)

【化52】



及び実施例2で得られた白金錯体

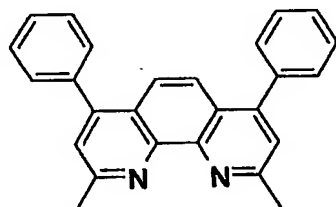
【化53】



の両者を用い、同時に真空蒸着（ドーピング3%）を行い、正孔輸送層（e）上に35nmの厚さで形成した。

正孔プロッキング層（c）は、下記化合物（BCP）

【化54】

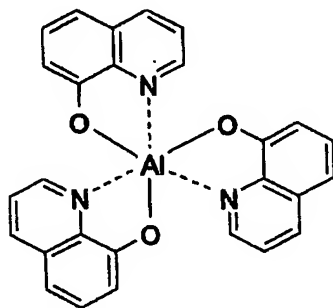


(BCP)

を用い、真空蒸着法にて発光層（d）上に10nmの厚さで形成した。

電子輸送層（b）は下記化合物（Alq3）

【化55】



(Alq3)

を用い、真空蒸着法にて正孔プロッキング層（c）上に35nmの厚さで形成した。

陰極（a）は、電子輸送層（b）側から順に、MgとAgを10:1の比率で100nmの厚さで真空共蒸着した後、Agを更に10nmの厚さで真空蒸着した積層体により構成した。

得られた有機EL素子の陽極（ITO）（f）側にプラス、陰極（a）側にマイナスの電圧を印加したところ、非常に低い電圧から安定な発光が確認された。素子の外部量子効率、輝度100cd/m²において4.2%と極めて高効率であった。更に、発光層（d）に用いた本発明化合物に起因する非常に色純度の高い緑色発光が得られた。

上記実施例27で作製した有機EL素子特性をまとめて、次の表1に示す。

【0082】

【表1】

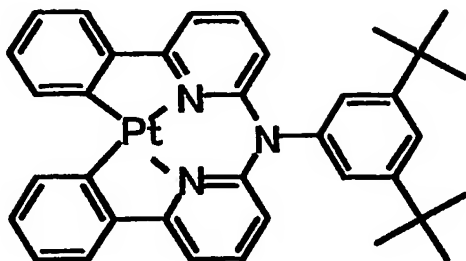
実施例	ELピーク (nm)	CIE色度点	外部量子効率(%)	発光効率(lm/W)
		@100cd/m ²	@100cd/m ²	@100cd/m ²
27	512.0	0.32、0.55	4.2	5.3

【実施例 28】

【0083】

実施例 27 と同様の素子構造を有し、発光層 (d) に実施例 6 で得られた白金錯体

【化 56】



を用いた素子を作製した。上記実施例 28 で作製した有機 EL 素子特性をまとめて、次の表 2 に示す。

【0084】

【表 2】

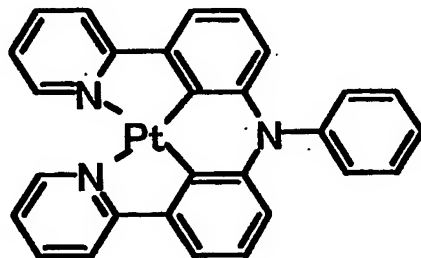
実施例	ELピーク (nm)	CIE色度点	外部量子効率 (%)	発光効率 (lm/W)
		@ 100 cd/m ²	@ 100 cd/m ²	@ 100 cd/m ²
28	510.6	0.32, 0.59	1.2	1.1

【実施例 29】

【0085】

実施例 27 と同様の素子構造を有し、発光層 (d) に実施例 4 で得られた白金錯体

【化 57】



を用いた素子を作製した。有機 EL 素子特性をまとめて、次の表 3 に示す。

【0086】

【表 3】

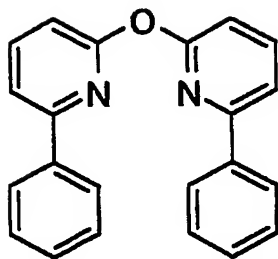
実施例	ELピーク (nm)	CIE色度点	外部量子効率 (%)	発光効率 (lm/W)
		@ 100 cd/m ²	@ 100 cd/m ²	@ 100 cd/m ²
29	610.0	0.63, 0.36	8.6	4.0

【実施例 30】

【0087】

実施例 27 と同様の素子構造を有し、発光層 (d) に実施例 12 で得られた白金錯体

【化58】



を用いた素子を作製した。有機EL素子特性をまとめて、次の表4に示す。

【0088】

【表4】

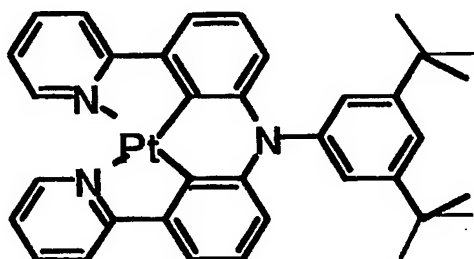
実施例	ELピーク (nm)	CIE色度点 @ 100 cd/m ²	外部量子効率 (%) @ 100 cd/m ²	発光効率 (lm/W) @ 100 cd/m ²
30	510.0	0.35、0.59	5.3	5.0

【実施例31】

【0089】

実施例27と同様の素子構造を有し、発光層(d)に実施例8で得られた白金錯体

【化59】



を用いた素子を作製した。有機EL素子特性をまとめて、次の表5に示す。

【0090】

【表5】

実施例	ELピーク (nm)	CIE色度点 @ 100 cd/m ²	外部量子効率 (%) @ 100 cd/m ²	発光効率 (lm/W) @ 100 cd/m ²
31	619.8	0.66、0.34	6.5	2.2

【0091】

これらの結果より明らかなように、本発明に係る白金錯体を含有する有機EL素子は極めて優れた特性を有することが判る。

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図1】本発明の白金錯体を用いた有機EL素子の構成例を示す図である。

【符号の説明】

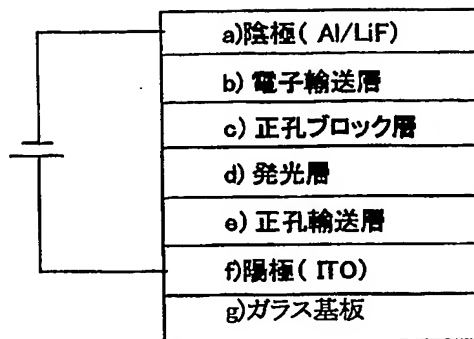
【0093】

- (a) 第2電極 (金属電極、陰極)
- (b) 電子輸送層
- (c) 正孔ブロック層
- (d) 発光層 (ホスト材料とドープ材料)
- (e) 正孔輸送層

- (f) 第1電極（透明電極、陽極）
- (g) ガラス基板

【書類名】 図面

【図 1】



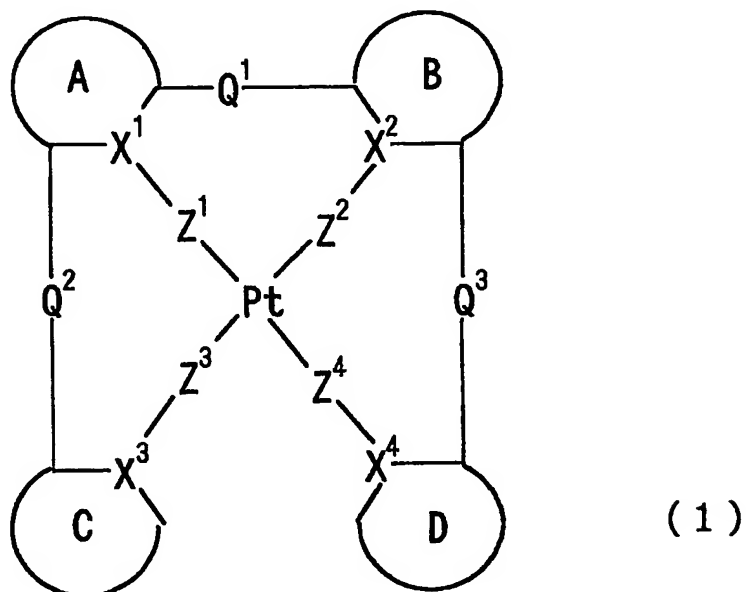
【書類名】要約書

【要約】

【課題】発光特性、発光効率が良好な発光素子用材料として有用な新規な白金錯体と、各種分野での利用可能な新規な発光材料の提供。

【解決手段】下記一般式(1)

【化1】



(式中、環A、環B、環C及び環Dは、この中の何れか2つの環が置換基を有していてもよい含窒素複素環を示し、残りの2つの環は置換基を有していてもよいアリール環又はヘテロアリール環を示し、環Aと環B、環Aと環C又は／及び環Bと環Dとで縮合環を形成していてもよい。X¹、X²、X³及びX⁴は、この中の何れか2つが白金原子に配位結合する窒素原子を示し、残りの2つは炭素原子又は窒素原子を示す。Q¹、Q²及びQ³は、結合手、酸素原子、硫黄原子又は2価の基を示し、Z¹、Z²、Z³及びZ⁴は、何れか2つが配位結合手を示し、残りの2つは共有結合手、酸素原子又は硫黄原子を示す。)

で表される白金錯体、及び該白金錯体を含んでなる発光素子。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 7 4 8 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 6 9 4 6 6]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 3 月 4 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都大田区蒲田五丁目 3 7 番 1 号
氏 名	高砂香料工業株式会社